АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ВОДНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПУБЛИЧНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА

Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах

Аналитический обзор

Часть I. Физико-химические методы определения содержания ртути и других тяжелых металлов в природных объектах

Новосибирск, 1989

ББК Е 081.4в742

Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор. Ч.I. Физико-химические методы определения содержания ртути и других тяжелых металлов в природных объектах. Новосибирск. Изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1989 - 140 с.

Аннотация

Три части обзора включают данные отечественной и мировой литературы за последние 20 лет. Освещен комплекс актуальных проблем, связанных с загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами, в первую очередь ртутью. Ч.I. посвящена проблеме определения уровней содержания тяжелых металлов в элементах окружающей среды Рассмотрены вопросы отбора проб и пробоподготовки, различные физико-химические методы определения содержания тяжелых металлов, а также сосуществующих форм ртути в природных объектах и, в частности, в биологических объектах. В Ч.2. обобщены современные представления о принципиальных закономерностях миграции тяжелых металлов в окружающей среде и их токсическом действии на обитателей водных и наземных биоценозов, включая человека. В Ч.3. в связи с предполагаемым строительством водохранилища на реке Катунь рассматривается изученность геохимической и гидрохимической обстановки данного региона, мировой опыт исследования поведения ртути в создаваемых водохранилищах, современное состояние работ по математическому моделированию поведения тяжелых металлов в пресноводных экосистемах.

Обзор подготовлен к печати Л.И.Кузубовой, [illegible].Л.Лагрик, А.Н.Лебедевой, [illegible].А.Сухенко.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последнее время в условиях интенсивного развития производительных сил важное значение приобрели проблемы охраны природы и рационального природопользования. Они вызывают интерес широких кругов общественности и специалистов из различных областей науки. Особое внимание привлекают вопросы оценки экологических последствий создания крупных гидротехнических сооружений, в частности - плотин с водохранилищами. Примером являются приобретшие большую остроту дискуссии на страницах прессы относительно проекта Катунской ГЭС на Алтае.

В заключении Комиссии Сибирского отделения АН СССР по эколого-экономической экспертизе данного проекта и в постановлении Президиума СО АН СССР по этому вопросу от 3 июля 1987 г. была отмечена необходимость исследования вопроса о возможном поведении тяжелых металлов, в первую очередь, ртути, в водохранилищах Катунской и связанной с ней Чемальской ГЭС. В связи с этим в Сибирском отделении АН СССР разработана комплексная программа исследований по изучению загрязнения тяжелыми металлами вод реки Катунь и других водоемов в бассейне Верхней Оби, донных отложений в них, почв ложа водохранилища проектируемой Катунской ГЭС, общего геохимического фона в рассматриваемой горной зоне, а также уровня аккумуляции ртути и её спутников представителями флоры и фауны, прежде всего - гидробионтами. На основе результатов такого исследования и обобщения мирового опыта в этой области предполагалось дать оценку возможного поведения ртути при создании водохранилищ. В этой работе участвовало несколько институтов Сибирского отделения АН СССР с привлечением ряда других организаций.

Публикуемый аналитический обзор является итогом первого этапа работ по указанной комплексной программе. Основной задачей при его подготовке было обобщение отечественного и мирового опыта изучения влияния тяжелых металлов на состояние водных и

наземных экосистем, главным образом - пресноводных, имея в виду и методы химико-аналитических исследований, используемые при этом. В настоящее время интерес в мире к рассматриваемой роблеме весьма велик, число публикаций по ней непрерывно растет, что обусловливает определенное запаздывание в обобщающих работах монографического или обзорного плана. Так, в известной книге Дж.Мура и С.Рамамури "Тяжелые металлы в природных водах", перевод которой на русский язык вышел в 1987 г., отражено состояние проблемы к 1981 г. Поэтому настоящий обзор, в который вошли работы, опубликованные, в основном, за последние 8-10 лет, должен представлять интерес для всех исследователей, занимающихся или интересующихся ролью тяжелых металлов в водных экосистемах. Полнота охвата литературных источников обеспечивалась широким использованием наиболее авторитетных информационных изданий для их выявления, а также оперативным поиском информации по отечественным и зарубежным базам данных.

С самого первого этапа работы тема обзора была сформулирована довольно широко. Это потребовало привлечения большого числа специалистов из самых различных научных областей, что неизбежно должно было наложить определенный отпечаток неоднородности на обзор в целом: в различных областях науки бытуют различные методологические подходы, своя устоявшаяся терминология. Определенные трудности были связаны ещё и с тем, что по многим вопросам литературные данные весьма фрагментарны, а иногда и просто противоречивы.

Каждая глава данного обзора представляет собой освещение какого-либо аспекта проблемы и иногда является самостоятельным обзором работ по этому аспекту. Естественно, что при этом неизбежны определенные повторы: в отдельных главах содержится изложение материала, о котором уже упоминалось в других. Однако это изложение является либо более развернутым, либо освещает проблему под другим углом зрения.

По своей структуре обзор разделен на три части. Первая состоит из четырех глав и посвящена описанию и сопоставлению различных физико-химических методов определения содержания тяжелых металлов - в первую очередь, ртути - в природных объектах. Во второй части (пять глав) представлены современные воззрения на

принципиальные закономерности поведения тяжелых металлов в водных, главным образом, и наземных экосистемах. В ней отражены такие вопросы, как биоаккумуляция, движение по пищевым цепям и экотоксикология. В отдельную главу выделен материал, освещающий проблему воздействия ртути и её соединений на организм человека. Третья часть обзора (шесть глав) более разнопланова по содержанию, чем предыдущие. Значительное место в ней уделено региональным особенностям бассейна рек Катунь и Верхней Оби в свете обсуждаемой широкой проблемы. В других главах отражены современные представления о миграции ртути в водоемах (особо выделена проблема ртутного загрязнения в водохранилищах),а также о таком чрезвычайно важном явлении, как метилирование ртути в водной среде. В заключительной главе содержится описание математических моделей поведения тяжелых металлов в пресноводных экосистемах.

Редакционная коллегия надеется, что настоящий обзор будет полезен для широкого круга исследователей, занимающихся проблемами загрязнения окружающей среды.

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР О.Ф.Васильев

ГЛАВА I

ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РТУТИ И РЯДА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Л.И.Кузубова

В данной главе рассмотрен материал отечественной и зарубежной литературы, касающийся вопросов пробоподготовки образцов природных вод и почв (отбор и подготовка проб при анализе биологических объектов(см.гл.4).Представленные методы отбора проб, их консервации и концентрирования позволят исследователю воспользоваться одним из них в соответствии с имеющимся в его распоряжении набором посуды, реактивов и оборудования.

I.I. Природные воды. Подготовка проб к анализу

Природные воды довольно сложный объект для аналитических работ, так как химический состав их формируется из поверхностных и подземных вод, содержащих растворенные и взвешенные органические и неорганические соединения в различных формах, в том числе тяжелые металлы, которые из-за высокой токсичности нормируются. Эти примесные компоненты могут не только образовывать комплексы, переходить из одной формы в другую, но и адсорбироваться на других объектах, выпадать в осадок, образуя донные отложения. Состояние элементов в поверхностных водах обусловлено сложной совокупностью взаимодействий органических и неорганических веществ, содержащихся в воде [I,2].

Вещества, содержащиеся в природных водах, можно разделить на две категории. К первой категории относят растворенные компоненты, ко второй - твердые частицы органического и неорганического происхождения. Условно все нерастворимые частицы, задерживающиеся на фильтре с размером пор 0.45 мк, относятся к взвешенным веществам. Содержание соединений, растворенных в

природных водах, значительно выше, чем содержание их во взвешенном состоянии.

В связи с тем, что природные воды - система динамичная, для получения объективных данных по химическому анализу природных вод необходимо выполнять определенные требования по подготовке образцов к анализу. Подготовка проб воды к анализу включает : отбор проб, консервацию, хранение и транспортировку, концентрирование.

I.I.I. Отбор проб воды

Не обсуждая в данном разделе выбор места отбора проб, где непременно должны быть учтены обстоятельства, влияющие на состав пробы (водообмен, наличие вблизи населенных пунктов, предприятий и т.п.), а также сроки отбора проб (зима, половодье, паводки и т.д.), отметим следующие наиболее важные принципы при отборе проб воды: I. Проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место её взятия; 2. Отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов или в свойствах воды; 3. Объем пробы должен быть достаточным для используемой методики анализа.

Отбор проб может быть разовым и серийным [3-6]. Разовый (нерегулярный) отбор проб воды используется, когда необходимо иметь общее представление о качестве исследуемой воды и известно (на основании регулярных разовых анализов), что измеряемые параметры не подвержены большим изменениям во времени, глубине и акватории водоема. Обычно наиболее полную информацию о качестве вод водоёма дает серийный отбор проб, когда каждая проба отбирается в определенной (временной или пространственной) взаимосвязи с остальными пробами.

Различают простые и смешанные (усредненные) пробы. Простые пробы, полученные путем однократного отбора воды в определенный промежуток времени, характеризуют качество воды в данном месте в данный промежуток времени. Смешанные пробы - объединенные простые пробы, взятые в одном и том же месте через определенный промежуток (час, смену, день и т.д.). Смешанную пробу не рекомендуют отбирать за период больше одних суток. Смешанная

проба может быть также получена из простых проб, отобранных одновременно в различных местах исследуемого объекта. Смешанную среднюю пробу получают, объединяя равные части проб, взятых с учетом времени или места. Смешанную пробу нельзя составлять, если изменяются отдельные примесные компоненты воды во времени [3].

Количество пробы воды для анализа (масса пробы) зависит от концентрации микроэлемента в воде и абсолютного предела обнаружения применяемым методом. Так, при содержании микроэлементов 10^{-9} - 10^{-6} г/г для анализа с предварительным концентрированием берут до 1 л воды, при меньшем содержании микроэлементов в воде объем пробы возрастает. Поэтому для основного анализа отбирают пробу в бутыль ёмкостью 2-5 л, большие пробы - в бутыли ёмкостью 20-25 л [3, 4, 6].

Приспособления для отбора проб воды могут быть различными в зависимости от глубины отбора пробы в исследуемом объекте. Так, с поверхности рек, озер вода осторожно зачерпывается достаточно большим чистым сосудом (таз, ведро, бутыль) без взбалтывания. После тщательной очистки сосуд перед отбором пробы обязательно ополаскивается отбираемой водой. Глубина погружения не должна превышать 0.2-0.5 м [5].

Для отбора глубинных проб используют батометры различных систем, наиболее простым из них является бутыль Майера. Она снабжена пробкой и грузом. На тросике бутыль Майера опускается на определенную глубину, извлекается пробка и, после наполнения бутыли водой, её быстро поднимают наверх.

Вместо бутыли используют также специальные пробоотборные устройства, основной частью которых является цилиндрический сосуд, открытый с обеих сторон и снабженный плотно прилегающими крышками, закрывающимися при помощи пружин, зафиксированных спусковыми устройствами. Сосуд с открытыми крышками погружают в воду до требуемой глубины, где при помощи спускового устройства крышки закрывают, и сосуд поднимают на поверхность. Пробу выливают в бутыль.

Для предохранения пробы от соприкосновения с атмосферным воздухом воду из пробоотборников переливают в сосуды для хранения и транспортировки через сифонные трубки. При взятии проб

воды из мелких водоемов используют горизонтальные пробоотборники или различные комбинации сообщающихся сосудов, когда вода, постепенно заполняя следующий сосуд, несколько раз сменяется в одном из них, не соприкасаясь с воздухом [3].

Сосуды для хранения проб должны удовлетворять общим требованиям по прочности, герметичности и инертности материала. Более всего этим требованиям соответствует полиэтиленовая и фторопластовая посуда. Сейчас посуда из стекла полностью вытеснена полимерной тарой, недорогой, менее хрупкой и более долговечной [4, 7]. Наиболее часто для хранения проб воды используют посуду из полиэтилена высокого давления, менее пористого по сравнению с другими полимерными материалами, а значит и сокращающего потери за счет сорбции и испарения.

При подготовке посуды для проб воды на анализ содержащихся в ней микроэлементов требуется особая тщательность. Избранный метод очистки посуды должен исключать дополнительное загрязнение образца и предотвращать адсорбционные потери определяемых элементов на стенках сосудов (общепринято, что адсорбционные потери уменьшаются при подкислении образца ~0.5% HNO_3 [8]).

Посуду из стекла очищают минеральными кислотами, их смесями, ацетоном, спиртом, детергентами. Эти же реагенты могут быть использованы и для очистки посуды из пластмасс. Небольшие частицы (< 0.5 мм), содержащие микроэлементы тяжелых металлов и попавшие при изготовлении пластмассовой посуды, удаляют продолжительной обработкой её горячими растворами хлористоводородной, азотной кислот или их смесью [16]. В монографии [7] имеется более конкретная рекомендация по очистке посуды: а) посуда из тефлона в течение нескольких часов промывается смесью HCl и HNO_3 (3:1) при 50°C, для удаления органических загрязнений тефлоновая посуда вымачивается в 1% $KMnO_4$, затем ополаскивается HCl; б) очистка посуды из полиэтилена высокого давления производится вымачиванием в разбавленной (1:1) HNO_3 в течение 2-3 дней. В работе [8] , посвященной выбору методов очистки полимерной посуды, предназначенной для хранения образцов воды, в которых определяются микроэлементы тяжелых металлов,после сравнения ряда методов сделан рациональный вывод о том, что 48-часовое вымачивание в 10% HNO_3 может быть рекомендовано как для подготовки новой полимерной посуды, так и для рутинной очистки

её перед отбором и хранением проб воды. Все методы очистки должны включать обильное ополаскивание посуды чистой водой; повышение температуры моющих средств, обработка посуды паром ускоряют её очистку.

Сосуд с пробой воды на анализ снабжают записью об отборе проб, в которой указывается вид и происхождение воды, точное место отбора, день и час отбора, номера бутылей с пробами. Запись может быть дополнена описанием способа отбора, способа консервации, метеорологических условий во время отбора (запись дублируется в рабочем журнале).

Многие свойства и компоненты воды из-за непостоянства её состава следует определять в свежеотобранной пробе. Для этих целей существуют "полевые" лаборатории с простым оборудованием и упрощенными методами работы. Для выполнения более точных анализов приходится транспортировать пробы с соблюдением требований быстроты и осторожности (желательно доставлять пробу в лабораторию в день отбора). Бутыли с водой, наполненные доверху (без пузырьков воздуха), тщательно закрытые пробками для предохранения от соприкосновения с атмосферным воздухом, укрепленные и изолированные друг от друга в ящиках прокладочным материалом, пересылают в лабораторию.

I.I.2. Консервация, хранение и транспортировка проб воды

С целью фиксации химического состава взятых проб применяют консервацию проб на месте. Перед консервацией пробы желательно профильтровать на месте отбора через плотный бумажный фильтр или через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мк для устранения возможности растворения взвесей. Эта операция является существенной при анализе следов тяжелых металлов в образце воды, т.к. уменьшает бактериальную активность и повышает чистоту образца [7]. В отдельных случаях исследуют нефильтрованный образец, что обязательно отмечается в методике анализа.

Поскольку не существует универсального способа консервации воды, пригодного для разных компонентов, используют разные способы консервации (табл. I).

Для консервирования примесей тяжелых металлов, в качестве консерванта используют главным образом кислоты. Нет общего мнения относительно природы используемой кислоты и её концентра-

Таблица I [ж)] [3]

Способы консервации проб воды для определения различных компонентов

Компонент	Способ консервирования
Кадмий	Пробы собирают в чистые бутыли (полиэтиленовые или стеклянные) и прибавляют 5 мл концентрированной HNO_3 на I л пробы. Возможна адсорбция кадмия стенками бутыли.
Медь	а) прибавляют 5 мл концентрированной HNO_3 на I л пробы б) прибавляют 5-10 мл HCl (I:I) на I л пробы. Возможна адсорбция меди стенками сосуда.
Мышьяк	Прибавляют 5 мл концентрированной HCl на I л пробы. а) определение проводят не позже, чем через два часа после отбора проб. б) биологические процессы прекращают прибавлением 2 мл $CHCl_3$ на I л пробы.
Хлор	Прибавляют 5 мл концентрированной HNO_3 на I л пробы. Возможна адсорбция хлора стенками сосуда.
Тяжелые металлы [5]	5 мл концентрированной HNO_3 на I л профильтрованной через плотный (лучше мембранный - диаметр пор 0.4-0.5 мк) фильтр.
Фториды [5]	Пробы отбирают в полиэтиленовую посуду, не консервируют.

ж) В данной таблице приведены выборочные данные из первоисточника [3].

ции. Так, в монографии [7] рекомендовано при консервировании пробы воды с помощью высокочистой азотной кислоты довести pH пробы до I или ниже. Известно [3, 4, 10], что основные погрешности при определении ртути в водах связаны с потерями этого элемента при подготовке проб воды к анализу и при хранении воды. Потери ртути объясняются высокой летучестью её соединений и склонностью к сорбции на осадках и стенках сосудов. Для предотвращения потерь к свежеотобранным и отфильтрованным пробам воды добавляют сильные окислители - $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ или $HAuCl_4$. Дмитриев и сотрудники [9], изучая потери ртути из водных растворов, хранившихся в герметично закрытых стеклянных и фторопластовых сосудах, показали, что введение в отобранные пробы 5% (по объему) концентрированной HNO_3 и 0.05% раствора $K_2Cr_2O_7$ предотвращают потери ртути.

Отмечено однако [3], что применение консервирующих средств полностью не предохраняет определяемое вещество от изменений, и консервированные пробы следует анализировать на следующий день или не позднее чем на третий день после отбора пробы. Данные о консервировании проб также должны быть приведены при описании метода анализа.

После консервации воды пробки бутылок заливают сургучом или менделеевской замазкой, снабжают биркой и талоном с данными о пробе и транспортируют в аналитическую лабораторию. При транспортировке следует предохранять пробы от замерзания, все меры должны быть направлены на сохранение отдельных компонентов в отобранной пробе без изменений до начала анализа. Доставленные в лабораторию пробы хранят в холодильнике, но к анализу приступают лишь после того, когда температура воды сравняется с комнатной температурой.

I.I.3. Методы концентрирования при анализе воды

В природных водах микроэлементы тяжелых металлов (Pb, Cu, Cd, Zn, Cr, Ni, Co, Hg и др.) находятся в различных химических формах - в виде гидратированных ионов с различной степенью окисления неорганических и органических комплексных ионов, неионных растворимых форм и коллоидных частиц (см. гл. 3 обзора).

Для определения микроэлементов применяют высокочувствительные и селективные методы анализа, такие как атомно-абсорбцион-

ную, атомно-флуоресцентную, атомно-эмиссионную, рентгеновскую спектроскопию и другие методы. Несмотря на то, что для большинства методов анализа абсолютный предел обнаружения многих элементов находится на нано-(10^{-9}) или пико-(10^{-12}) граммовом уровне, концентрации определяемых элементов бывают ниже относительного предела обнаружения метода. Поэтому возникает необходимость концентрирования микроэлементов перед их определением. Для концентрирования применяют различные методы, основанные на физических, физико-химических и химических процессах. Наиболее часто используемые методы концентрирования - экстракция и сорбция - основаны на распределении элементов между двумя фазами с последующим разделением этих фаз [11-16] .

При концентрировании и дальнейших аналитических операциях, как и ранее, следует предохранять пробу от загрязнения микроэлементами из внешних источников. Поэтому особые требования предъявляются к чистоте помещения, посуды, реактивов, оборудования, а для получения правильных и воспроизводимых результатов необходим тщательный контроль потерь микроэлементов и загрязнения проб.

Экстракционное концентрирование заключается в извлечении металлов и их соединений из водных растворов в органические растворители, такие как диэтиловый эфир, хлороформ, четыреххлористый углерод. Неотъемлемой частью экстакции является получение незаряженных форм соединений путем образования хелатов и ионных ассоциатов, переходящих при экстракции в органическую фазу. Органическими растворителями из водных растворов также экстрагируются ковалентные соединения, например, галогениды ртути (II), мышьяка (III), сурьмы (III) [11, 16].

При выборе растворителя для экстракционного концентрирования следует руководствоваться определенными требованиями:
1) растворитель должен эффективно извлекать образовавшиеся комплексы металлов; 2) растворитель должен обладать малой растворимостью в воде и наоборот; 3) растворитель не должен образовывать эмульсий.

При экстракции микроэлементов из природных вод наибольшее распространение получили хелаты, образуемые ионами металлов с

реагентами, содержащими атомы, способные координироваться металлом. Наиболее часто применяемыми реагентами, образующими хелаты с металлами, являются дитизон, дитиокарбаминаты, 8-оксихинолин, 8-меркаптохинолин, оксимы и другие соединения, содержащие атомы кислорода, серы, азота и некоторых других элементов.

Реагенты, выбираемые для экстракционного концентрирования, должны удовлетворять главному требованию - извлекать максимально возможное количество элементов в широком интервале pH раствора.

Экстракционное концентрирование элементов (Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mo, Pb, Zn, Cd и др.) в виде хелатов с 8-оксихинолином, дитизоном, диэтилдитиокарбаминатом натрия при ступенчато изменяющемся pH (3-5-7-9) с использованием хлороформа в качестве растворителя было предложено ещё в 1953 г. [17]. В дальнейшей практике разработаны многочисленные методики экстракционного концентрирования многих элементов, основанные на использовании как указанных реагентов, так и их аналогов, производных и различных других органических соединений [7-19]. Например, 8-меркаптохинолин (тиооксин) и его некоторые производные находят широкое применение для концентрирования и определения тяжелых металлов [18]. Авторы данной работы отмечают, что недостатком тиооксина и многих других хелатов является малая растворимость их внутрикомплексных соединений в инертных органических растворителях, что затрудняет экстракцию элементов малым объемом органического растворителя. Введение S- или O-алкильной группы в молекулу тиооксина приводит к 100-1000-кратному увеличению растворимости внутрикомплексных соединений в органических растворителях, а некоторые производные неограниченно смешиваются с инертными органическими растворителями (даже алифатическими углеводородами). Поэтому с помощью этих реагентов возможно как отделение очень больших, так и эффективное концентрирование ультрамалых количеств Cu, Hg, Cd, Pb, Mo, Sb, Bi, Co и др. элементов. Избирательность концентрирования можно изменять в широких пределах изменением pH водной фазы, природы органического растворителя, применением маскирующих веществ или реэкстракции (см. также [21]).

Среди большого числа S-содержащих органических реагентов

для концентрирования тяжелых металлов представляют интерес циклические соединения, содержащие атомы азота и серы. Так, производные висмутола (2-нафтилвисмутол- 5 меркапто - 3(нафтил-2)-1, 3,4-тиадиазолтион-2) рекомендованы для использования при групповом концентрировании Cu, Pb, Cd, Zn в интервале pH 3-9-5 [20].

Подбором определенных органических реагентов можно проводить селективное экстракционное концентрирование. Наибольший интерес представляют для подобной экстракции макроциклические полиэфиры или краун-эфиры, содержащие в молекуле от 6 до 60 гетероатомов при 3-20 атомах кислорода [22]. Соединения интересны тем, что, подбирая по размерам полость цикла и размер иона экстрагируемого элемента, можно селективно извлекать этот элемент из анализируемого объекта. Например, для селективного выделения ртути эффективными оказались дициклогексил-18-краун-6 и дициклогексил-24--краун-8 [23]. Исследования в данном направлении продолжаются.

Многообразие реагентов для экстракционного концентрирования представляет аналитику-практику возможность выбора, который однако усложняется отсутствием публикаций с систематическим сравнением экстракционных характеристик реагентов. Ниже приведены (табл. 2) некоторые проверенные экстракционные системы, использованные при анализе вод.

По технике исполнения экстракция может быть периодической и непрерывной.

При выполнении периодической экстракции водный раствор пробы и органический растворитель тщательно перемешивают в делительной воронке и после разделения фаз нижнюю фазу сливают через кран. При малых объемах раствора пробы и органического растворителя экстракцию выполняют в пробирках с пробками для центрифугирования.

Непрерывную экстракцию в экстракторах различного типа применяют тогда, когда коэффициент распределения настолько мал, что нельзя использовать периодическую экстракцию. При непрерывной экстракции экстрагент непрерывно протекает через анализируемый раствор [14]. Вариантом непрерывной экстракции является экстракционная хроматография, когда экстрагируемое соединение распределяется между жидкими фазами; одна из них закреплена на инертном носителе, другая перемещается вдоль колонки.

Таблица 2 [16]

Экстракция хелатов металлов из проб воды

Реагент	Органический растворитель	Экстрагируемый микроэлемент	Метод определения
Дитизон	хлороформ, нитробензол	Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	ААС
Диэтилдитиокарбаминат натрия (ДДТК)	диизобутилкетон, хлороформ, ацетон-хлороформ	Cd, Co, Cu, Ag, Mn, Pb, Zn, Au	ААС, НАА, ВЭЖХ
Пирролидиндитиокарбаминат аммония (ПДТКА)	метилизобутилкетон, диизобутилкетон, четыреххлористый углерод	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn	-"-
ПДТКА+ДДТК диэтиламмония	1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан	Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V, Zn	-"- АЭС ИСП
Гексаметилендитиокарбамат-гексаметиленаммония	диизопропилкетон	Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	ААС

Наиболее простой вариант экстракции- периодический, выполняемый в системе вода-растворитель.

Концентраты (экстракты) микроэлементов в органических растворителях без разрушения или иной обработки, а также водные реэкстракты микроэлементов, можно непосредственно анализировать спектрофотометрическими, атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами.

Сорбционное концентрирование. Сорбционные методы, основанные на поглощении растворенных в жидких средах веществ твердыми поглотителями, обладают широкими возможностями при анализе природных вод. Использование подобранных по назначению сорбентов может обеспечить не только эффективное групповое концентрирование, но и хорошую избирательность разделения элементов. Механизмы сорбции могут быть различными, это адсорбция - поверхностное поглощение веществ, абсорбция - поглощение во всем объеме, хемосорбция - поглощение с образованием химических соединений. На практике эти механизмы

сочетаются друг с другом. Сорбционное концентрирование не требует сложного приборного оборудования, процесс легко контролируется метод удобен для выполнения в полевых условиях.

Для концентрирования микроэлементов обычно используются доступные, имеющие хорошую поглощающую способность, химически и механически устойчивые и легко регенерируемые сорбенты. Например, известно использование в качестве сорбентов при концентрировании микроэлементов из природных вод активного угля, ионообменных смол, хелатных синтетических смол, модифицированной целлюлозы и других материалов.

Сорбция на активных углях широко используется при концентрировании микроэлементов при анализе различных материалов и природных вод. Она определяется дисперсионными силами, действующими на малых расстояниях. Эффективность активных углей зависит от структуры микропор с радиусом менее I нм, амфотерный характер активных углей обусловлен существованием на его поверхности разного типа оксидов, поэтому физическая адсорбция может сопровождаться как катионо-, так и анионообменными процессами [24].

При анализе природных вод сорбционную способность активных углей повышают добавлением реагента, образующего внутрикомплексные соединения. Комплексообразующий агент вводят либо в анализируемый раствор, либо непосредственно на активный уголь [I2]. Например [25], групповое концентрирование Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb, Zn и других элементов из природных вод достигалось адсорбцией микроэлементов активным углем после перевода их в 8-оксихинолинаты при pH=8. Для определения элементов использовали спектрофотометрический, атомно-адсорбционный, рентгенофлуоресцентный, нейтроно-активационный и гамма-активационный методы.

В другой работе [26] использованы диалкилдитиофосфорные кислоты (R = этил-, бутил-) для сорбционного концентрирования микроэлементов из морской воды на активном угле.

Сорбцию микроэлементов на активных углях проводят в статических условиях или фильтрованием через тонкий слой сорбента, нанесенного на фильтровальную бумагу. Летучие микроэлементы десорбируют нагреванием, нелетучие - азотной кислотой.

Сорбция синтетическими ионитами также широко применяется в аналитическом концентрировании микро-

элементов. Синтетические иониты – это нерастворимые синтетические полимеры, содержащие функциональные группы, способные ионизироваться. Основу синтетических ионитов составляют сшитые сополи-

Таблица 3*) [16]

Сорбция микроэлементов синтетическими ионитами при анализе вод

Ионит	Условия сорбции	Сорбируемые элементы	Матрица и реагенты	Реагенты для десорбции
Сорбент, содержащий ПАН Cl-форма	А	Hg	Вода + HNO_3 + + NH_4SCN	Восстановление 2M HNO_3
-"-	Б	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	Вода+8-гидрокси-хинолинол-5-сульфокислота	-"-
Br- форма	Б	Cd, Cu, Pb	Вода+ HBr + аскорбиновая кислота	1M HNO_3
Сорбент, содержащий цинкон	Б	Cu, Hg	Речная вода	0,1M CH_3COOH-0,005 M ^{2}Be HCl
Сорбент, содержащий дитиокарбаминатную группу	Б	Hg	Речная и морская вода	Горячая конц. HNO_3

*) Таблица из первоисточника приведена не полностью, см. [12,16] и ссылки оттуда.

А – сорбция в статических условиях

Б – колоночная хроматография.

меры стирола и дивинилбензола. Проницаемость по отношению к молекуле зависит от степени сшивания. С увеличением степени сшивания набухание, усадка, скорость установления равновесия и проницаемость по отношению к большим молекулам уменьшается [16,27].

Ионообменные смолы сорбируют элементы в том случае, если последние находятся в растворах в ионном состоянии. Молекулярные формы могут быть переведены в ионное состояние в результате образования комплексных ионов в растворе при введении подходящих реагентов. Этим же приемом повышается избирательность концентрирования. Сорбцию микроэлементов на ионитах осуществляют в статическом, но чаще в динамическом хроматографическом вариантах (см.

табл. 3). Сорбционные микроэлементы затем вымывают из колонки (динамический вариант) небольшим количеством подходящего элюента, и фракцию, в которой сконцентрированы микроэлементы, используют для анализа. В статических условиях сорбцию на ионитах проводят фильтрованием раствора через ионообменную бумагу или мембранный фильтр. Например, в работе [28] используют ионообменные смолы для концентрирования микроэлементов в статических условиях для определения Cd, Co, Cu, Pb, Ni, Zn в природных водах. Катионит (2 мг) Дауэкс А-I добавляли к пробе воды (0,5-I мл, pH = 7±I), раствор перемешивали, затем декантировали, примеси удаляли из смолы 2М HNO_3 и анализировали полученный раствор атомно-абсорбционным методом. Предел обнаружения составил 10^{-2} - 10^{-3} мг/л.

Аналогично изучены сорбционные свойства ионообменной макропористой смолы типа ХАД [29] для концентрирования следовых количеств Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni, Mn, U, Zn из природных вод.

Мицуике [16] отмечает, что селективная сорбция различных ионов металлов сильноосновными анионитами из растворов, содержащих комплексообразующие реагенты, например, 8-гидроксихинолин-5-сульфокислоту, или анионитами, обработанными комплексообразующими реагентами, оказывается более простым приемом, чем получение смол с привитыми хелатными группами.

Сорбция хелатными смолами находит, однако, все большее применение в практике аналитической химии при исследовании природных объектов, т.к. обеспечивает возможность быстрого и эффективного извлечения микроэлементов из больших объемов растворов за счет того, что содержащиеся в них активные группы обладают избирательной способностью к комплексообразованию с определенными ионами металлов. Селективность хелатообразующих сорбентов определяется природой функциональных комплексообразующих групп, закрепленных на полимерной матрице, и условиями сорбции.

Основными физико-химическими свойствами хелатообразующих сорбентов являются сорбционная ёмкость, селективность, кислотно-основные и кинетические свойства. Существенное значение имеет

также набухаемость, механическая и химическая устойчивость, возможность их регенерации и т.п. Нередко на практике сорбционная ёмкость реализуется только частично, но для сорбционного концентрирования могут быть успешно использованы сорбенты не только с высокой, но и с малой ёмкостью, при этом имеют большое значение кинетические свойства сорбентов. Как правило, селективность сорбции уменьшается с повышением pH исследуемого раствора. Оптимальные условия сорбции данного элемента или группы элементов выбирают с учетом аналогии во взаимодействии элементов с низкомолекулярными реагентами и полимерами, содержащими одинаковые функциональные группы [12, 13]. В настоящее время ассортимент хелатообразующих сорбентов велик. Они синтезированы на разных матрицах в виде порошков, гранул, волокон, фильтров и т.п. В зависимости от конкретной задачи могут быть выбраны сорбенты, наиболее удовлетворяющие необходимым требованиям. Так, для определения тяжелых металлов в природных водах был предложен хелатообразующий сорбент - сфероноксин [30]. Сфероноксин - это сорбент, содержащий 8-оксихинолиновые группы, присоединенные через азогруппу к боковой цепи модифицированного гликольметакрилатного геля. Структура матрицы сфероноксина такова, что функциональные группы сорбента доступны, т.к. находятся на поверхности макропор. Это обеспечивает его хорошие кинетические свойства. В оптимальных условиях при отношении массы сорбента (m, г.) к объему анализируемого раствора (V, мл.) равном $1 \cdot 10^{-2}$ г/мл, равновесие устанавливается за 10 мин., при отношении $m/V = 5 \cdot 10^{-4}$ г/мл - за два часа. Это позволяет на практике проводить групповое концентрирование в статических условиях как при внесении навески сорбента массой 1 г в 1 л анализируемой пробы, так и последовательной обработкой одной и той же навески сорбента массой 1 г все новыми порциями анализируемой воды по 100-200 мл, тем более что сфероноксин легко отделяется от раствора декантацией и может быть сразу приведен в контакт с новой порцией анализируемой воды. В последнем случае при прямом рентгенофлуоресцентном определении металлов в концентрате возможно значительное повышение коэффициента концентрирования ($> 10^3$). Эффективным является концентрирование сурьмы и мышьяка из природных вод на сорбенте ПОЛИОРГС IX, содержащем в функциональных группах атомы азота и серы [31], а также кадмия - на сорбенте ПОЛИОРГС

ХП, содержащем амидоксимные группы; последний сорбент может извлекать многие тяжелые металлы [32].

Заслуживают внимания примеры использования хелатообразующих сорбентов для селективного концентрирования ртути из воды, таких как силикагеля, модифицированного 2,3-димеркапто-I,3,4-тиадиазолом [33] и полимерного тиоэфира [34].

Возможность эффективного концентрирования различных форм ртути показана в работе [IO] при использовании в качестве сорбента полимерного тиоэфира. Максимальная сорбция ртути наблюдается при встряхивании полимерного тиоэфира 0.I г с раствором IOO мл при комнатной температуре в течение 30 мин. При увеличении объема раствора (до 500 мл) сорбция несколько снижается: из IOO мл сорбируется до 95%, из 200 - 85%, из 500 мл - 75% ртути. Сорбируется как ионная двухвалентная ртуть, так и её органические соединения - фульватные комплексы и алкилмеркураты, поэтому можно выделять ртуть из свежеотобранных образцов воды без предварительного разрушения органических комплексов и перевода всех форм ртути в единую форму Hg(II).

Применение тиоэфира для концентрирования ртути позволяет определять её в водах, начиная от фоновых содержаний (0.I-0.02 мкг/л) до I-5 мкг/л. Практически подбирают такой объем пробы воды, чтобы содержание в ней ртути укладывалось в наиболее удобный для атомно-абсорбционного определения интервал (0.05-0.50 мкг). При работе с большими объемами воды (500-IOOO мл) вносят поправку на неполную сорбцию ртути.

Авторы отмечают, что предлагаемый метод концентрирования ртути прост и избирателен. Концентраты устойчивы во времени, а анализ легко выполняется в полевых и экспедиционных условиях при обследовании различных природных водоемов на содержание в них ртути.

При концентрировании микроэлементов получили также распространение сорбенты, приготовленные на основе целлюлозы. Разработаны два метода концентрирования микроэлементов при анализе природных вод с использованием модифицированной целлюлозы - колоночный и фильтрационный [I2]. В колоночном варианте I-5 л воды пропускают через слой сорбента, после чего элюируют микроэлементы последовательно 50 мл Iм раствора HCl и 30 мл бидистиллата. Затем нейтрализуют элюат раство-

ром едкого натра до pH 6-7 и перемешивают с небольшой порцией модифицированной целлюлозы. Сорбенты после сушки анализируют рентгенофлуоресцентным методом.

Фильтрационный вариант, несмотря на худшие метрологические параметры, привлекает своей простотой. В этом случае I-5 л природных вод пропускают через фильтр, изготовленный из модифицированной целлюлозы. В зависимости от объема анализируемой воды достигались коэффициенты концентрирования от 200 до 100.

Авторы работы [35] концентрировали следовые количества Cu, [illegible] Fe. Hg, Sr с помощью целлюлозных обменных фильтров. За 10 мин на фильтре толщиной 0.5 мм сорбируется примерно 90% содержащихся в растворе ионов. Разработанный метод отличается простотой, т.к. целлюлозные фильтры без дополнительной обработки анализируют рентгенофлуоресцентным методом.

Те же авторы концентрировали Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Mo, U, Ni, Pb, Zn, используя целлюлозу, модифицированную производными нафтола и резорцина [36].

Японские исследователи использовали для извлечения из природных вод Ag, As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Pb, Se, Te, Zn, синтезированные ими дитиокарбаминатные производные целлюлозы путем обработки её n-толуолсульфохлоридом в среде пиридина, последующим взаимодействием толилцеллюлозы с аминами в среде диметилформамида и обработкой полученной целлюлозы сероуглеродом в среде $NH_4OH - CH_3OH$ [37].

Сорбционные методы концентрирования просты по выполнению, могут сочетаться с разными методами последующего определения.

Определение элементов в концентратах проводят после десорбции элементов соответствующими растворами или после озоления сорбентов сухим или кислотным методом.

О с а ж д е н и е является одним из старейших методов концентрирования и основано на различной растворимости компонентов в растворе. При осаждении следы элементов можно количественно отделять использованием подходящих коллекторов (носителей).

С о о с а ж д е н и е для концентрирования микроэлементов применяется чаще, чем осаждение. Соосаждение - это переход вещества в осадок какого-либо соединения, если вещество не образует в данных условиях собственной твердой фазы. В зависимости от физико-химических свойств компонентов и условий эксперимента

соосаждение происходит за счет адсорбции микрокомпонента на поверхности коллектора, образования изоморфных смешанных кристаллов, смешанных химических соединений, окклюзии (включения посторонних веществ на молекулярном уровне), механического захвата, причем все эти факторы в той или иной мере действуют одновременно [12]. На практике используют неорганические и органические соосадители.

Неорганические коллекторы - это чаще всего аморфные осадки с большой активной поверхностью - гидроксиды, сульфиды, фосфаты и др. При выборе коллектора учитываются требования последующего метода определения, например, при эмиссионном спектральном анализе требуется коллектор с простым спектром. Лебединская и Чуйко [38] изучали возможность группового концентрирования микроколичеств Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn из природных вод с помощью смешанного коллектора - гидроксидов магния и железа, содержащихся в анализируемом объекте. При этом указанные микроэлементы, образующие малорастворимые гидроксиды, количественно захватываются коллоидным осадком коллектора. Осадок центрифугировали, высушивали, растирали, смешивали с графитовым порошком и анализировали эмиссионным спектральным методом. Коэффициент концентрирования составил около 10^4, а пределы обнаружения 10^{-7}-10^{-8}%.

Органические соосадители обладают рядом преимуществ перед неорганическими соосадителями. Из полученного концентрата их легко удалить простым сожжением, они обладают лучшей избирательностью. Заслуживают внимания методы концентрирования с использованием соосаждения с хелатными соединениями. Если хелаты нерастворимы в воде (дитиокарбаминаты, дитизонаты, β-дикетонаты и др.), их соосаждают путем введения индифферентного органического соосадителя. Если хелаты растворимы, можно вводить соли тяжелых органических катионов, после чего хелаты соосаждаются с осадками образующихся солей.

Пирролидиндитиокарбаминат кобальта (Ш) служил коллектором при концентрировании тяжелых металлов из питьевых вод [39]. Иногда применяют смешанные коллекторы активного угля или графитового порошка, дитиокарбамината и сульфида металла. Определение после концентрирования проводили эмиссионным, рентгено-флуоресцентным или атомно-абсорбционным методом.

Для использования наиболее высокочувствительного нейтронно-активационного метода анализа природных вод авторы работы [40] предложили гексаметилендитиокарбаминат свинца в качестве хелатной матрицы для концентрирования микроэлементов. Выполненные исследования по разработанной в этой работе методике показали, что достигается высокая степень концентрирования микроэлементов из морской воды; твердые концентраты компактны, выдерживают длительное хранение без изменения агрегатного состояния и химического состава, что очень важно в полевых и судовых экспедиционных условиях. Погрешность определения микроэлементов в морской воде обусловлена главным образом статистической погрешностью регистрации γ-излучения и не превышает 10-15%. Интересен пример концентрирования микроэлементов из морской воды электроосажденным гидроксидом магния [41]. Полученный при электролизе морской воды осадок гидроксида магния захватывает достаточно большой набор микроэлементов, и степень их концентрирования достигает 10^2-10^3.

В работе [42] показана возможность сочетания соосаждения и флотации. Авторы отмечают, что соосаждение, будучи несложным методом концентрирования микроэлементов, требует небольшого расхода реактивов и позволяет проводить как индивидуальное, так и групповое выделение определяемых микроэлементов. Однако, в процессе соосаждения может образоваться гель, поэтому осадок сильно увеличивается в объеме, что затрудняет фильтрацию. Кроме того, соосаждение не позволяет экспрессно обработать большое количество раствора; быстрое разделение невозможно и в случае соосаждения органическими реагентами с малой плотностью. Сочетание соосаждения с флотацией, как показано в работе [42], устраняет эти недостатки. Для флотационного извлечения свинца и кадмия из проб атмосферных осадков после соосаждения их на коллекторах - гидроксидах железа и алюминия - использованы натриевые соли жирных кислот фракции C_{12}-C_{20}. Предел обнаружения при флотационно-адсорбционном определении свинца и кадмия составил 10 мкг/л и 1.5 мкг/л соответственно.

Электрохимические методы концентрирования применяют для анализа разнообразных природных и промышленных объектов. Электрохимическое концентрирование позволяет варьировать элементный состав концентрата изменением условий протекания электрохимических процессов, не требует большого расхода хи-

мических реактивов и доступно практически любой лаборатории.

Электрохимическое концентрирование комбинируют с различными методами определения - фотометрическим, рентгенофлуоресцентным, нейтронно-активационным, но наиболее распространенными после инверсионной вольтамперометрии и др. методов является сочетание эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрией. Такое сочетание позволяет использовать твердые электроды с выделенными на них микроэлементами непосредственно на стадии определения без каких-либо дополнительных операций [12].

Концентрирование выпариванием - самый простой и доступный метод, не требующий дополнительных реактивов. Этот метод применяют для удаления воды, органических растворителей из водных и неводных растворов. Испарение матрицы широко используют при определении микроэлементов в воде, а также для концентрирования микроэлементов после их отделения ионообменной хроматографией, экстракцией и другими методами. Растворитель или матричные элементы испаряют обычным нагреванием проб в чашке, стакане или тигле, микроэлементы при этом остаются в остатке. Выпариванием можно легко увеличить концентрацию растворенных веществ в 10-1000 раз. Примеры использования этого метода концентрирования можно найти в работе Золотова и Кузьмина [11,12]. В другой работе [43] интересна методика определения микроэлементов Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb в питьевой и речной воде. Методика рекомендует медленное выпаривание пробы (1 л в течение нескольких суток), а при определении Cd, Cu, Pb в различных водах пробы анализируемой воды выпаривали непосредственно в графитовом чашечном атомизаторе, позволяющем оперировать с объемом проб до 30 мл [44].

Метод выпаривания имеет существенные недостатки, такие, как потеря летучих элементов, загрязнение пробы веществами, извлекаемыми из стекла при кипячении её и др. Для уменьшения потерь микроэлементов вследствие их летучести, сорбции стенками посуды, а также облегчения последующего растворения или сбора остатка перед концентрированием к раствору пробы добавляют небольшие количества некоторых реагентов, например, серную кислоту, соли металлов или угольный порошок спектральной чистоты (определение ртути в природных водах - добавление восстановителя $SnCl_2$, $NaBH_4$; при определении As, Sb - HCl и Zn или кислотного раствора и $NaBH_4$) [16].

Отгонку матрицы (выпаривание) для концентрирования микроэлементов можно использовать, если последние достаточно устойчивы при длительном кипячении пробы. При низкой термической устойчивости возможна отгонка матрицы при пониженном давлении. Так,для снижения потерь легколетучих микроэлементов при анализе вод в качестве метода концентрирования использована дистилляция-сушка под вакуумом в замороженном состоянии. Такое концентрирование и использование метода радиоактивных индикаторов позволило исследовать поведение 21 элемента, содержащегося в природных водах [45]

Следует отметить, что эффективнее проводить выпаривание после экстракции, т.е. выпаривать экстрагент, что широко распространено на практике. Увеличение концентрации определяемого вещества будет в таком случае равно произведению результатов обоих процессов - экстракции и выпаривания.

Отгонка летучих соединений при определении различных химических форм мышьяка, олова, сурьмы, селена ртути, содержащихся в природных водах на уровне 10^{-9}-10^{-6} г/л, также является методом концентрирования.

Рассмотрим данные, приведенные в монографии Мицуике [16], касающиеся вышеупомянутых элементов.

Мышьяк. Летучие моно-, ди- и триалкилпроизводные мышьяка отделяют от летучих барботированием инертного газа через пробу воды. Нелетучие неорганические соединения мышьяка также переводят в летучие соединения восстановлением тетраборатом натрия при определенных значениях pH раствора, выделяя их после отгонки газом в охлаждаемые жидким азотом ловушки, а затем после разделения фракционным испарением определяют их атомно-адсорбционным или атомно-эмиссионным методом [46-48].

Олово. Неорганические соединения олова (IУ), а также алкил(C_1-C_4)- и фенилолова выделяют из проб природных вод в виде летучих гидридов олова, образующихся при действии тетрагидробората натрия. После разделения фракционным испарением определяют гидриды олова методом ААС [49].

Сурьма. Неорганические соединения сурьмы (III) и производные метил- и диметилсурьмы также после восстановления их тетрагидроборатом натрия соответственно до стибина, метил- и диметилстибина и отгонки в охлаждаемые ловушки разделяют хроматографически и определяют АА-методом [50].

Р т у т ь. Неорганические соединения ртути можно селективно восстановить до металла раствором олова [51-53] или тетрагидроборатом натрия [54] . После восстановления ртуть испаряют и определяют АА-методом в холодных парах. Общее содержание ртути определяют после восстановления всех её соединений до металла. Применение различных восстановителей позволяет дифференцированно определять неорганические соединения ртути. Так, в щелочном растворе ЭДТА и гидроксиламина восстанавливают до металла только неорганические соединения ртути; смесь хлорида олова (П) и ЭДТА восстанавливает неорганические соединения ртути и её арил-производные; смесью хлоридов калия и олова (П) восстанавливаются все формы ртути. После отгонки ртуть определяют методом атомно-абсорбционного детектирования в её холодных парах.

Другие методы отделения и концентрирования ртути подробно рассмотрены в монографии [55] (см. гл. 2 и 3).

I.2. Почвы. Подготовка проб к анализу

Микроэлементы в почвах, в количествах, необходимых для биохимических процессов микроорганизмов и растений, играют положительную роль. Однако, избыток их, дальнейшая миграция и накопление по цепочке растение-животное-человек с отрицательными последствиями для человека свидетельствует о загрязнении почв микроэлементами и вызывает необходимость контроля их содержания в почвах.

При изучении микроэлементов в почве определяют их общее или валовое содержание и содержание доступных для питания растений подвижных форм микроэлементов, причем малые количества веществ определяют, используя высокочувствительные методы [56]. Выбор метода определяется целями исследования, а также оснащенностью исследовательской лаборатории. Но в любом случае использование высокочувствительных методов предъявляет особые требования к подготовке проб к анализу, чистоте помещения, посуды и реактивов.

Подготовка почвенных проб к анализу включает: отбор проб, упаковку, усреднение образца пробы перед дальнейшей обработкой её разложением (сплавление или озоление) и извлечение металлов подходящим экстрагентом.

1.2.1. Отбор проб почвы

При контроле загрязнений почв тяжелыми металлами, имеющими как естественное, так и техногенное происхождение, отбор представительного образца проб для анализа имеет важное значение.

Почвы, как и другие объекты окружающей среды (вода, воздух), имеют сложный состав, кроме того и распределение элементов в этих объектах - многофакторное явление, подчиняющееся статистическим закономерностям. Однако, с учетом всех этих факторов, в том числе и естественной вариабельности содержания элементов, можно отобрать представительный образец с достаточной и контролируемой достоверностью.

Методики отбора проб почв при контроле загрязнения окружающей среды достаточно полно представлены в работах [56-59]. Ошибки в технике отбора, недостаточно полный учет естественной вариабельности содержания анализируемых элементов в объекте приводят к просчетам при получении результатов.

Упаковка образцов. Для обеспечения воспроизводимости и правильности аналитических результатов большое внимание следует уделить уменьшению загрязнения проб микроэлементами из внешних источников, а также исключению потерь определяемых элементов на всех этапах работы с образцами.

Пробу почвы весом 600-750 г, отобранную пластмассовым инструментом (при анализе тяжелых металлов), размещают на листе чистой оберточной, пергаментной бумаги или полиэтиленовой пленки и удаляют из неё корни, включения (галька, угли, кости животных). Образец почвы доводят до воздушно-сухого состояния, просеивают через волосяное или капроновое сито с отверстиями 0,25 мм и упаковывают. Подсушивание образца необходимо для прекращения в нём микробиологических процессов и связанных с ними биохимических изменений образца. Лаборатории обычно принимают образцы почв для анализа в воздушно-сухом состоянии. Лишь в исключительных случаях (анализ на ртуть и её соединения) образец почвы сразу же после отбора подлежит упаковке. В лабораторию такие влажные или сырые образцы почв доставляют замороженными или охлажденными.

Упаковывают образцы почв в полиэтиленовые или стеклянные банки с притертыми пробками, заполняя их полностью до пробки. В качестве тары можно использовать также тройные полиэтиленовые пакеты, которые после наполнения запаивают, вощеную, пергамент-

ную бумагу или чистые хлопчатобумажные мешочки [60] .

Каждый образец почвы снабжается паспортом с общей характеристикой: географический пункт отбора, дата, номер разреза, индекс горизонта, глубина от поверхности и др. данные.

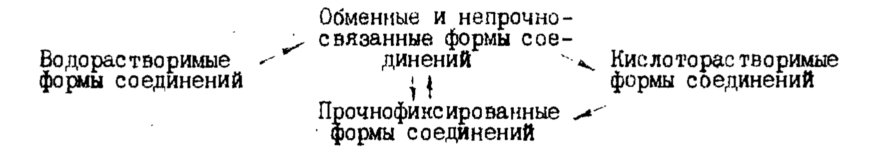
Усреднение проб. Неоднородность свойств почв, а также малые массы вещества, требуемые для современных методов определения (эмиссионный, атомно-адсорбционный спектральный анализ) обусловливает повышенные требования к усреднению образца. Средняя лабораторная проба должна характеризовать все свойства исследуемой почвы и отбирают её обычно квартованием. Для этого измельченный дроблением образец после перемешивания располагают на бумаге в виде квадрата или прямоугольника, делят шпателем на четыре равные части и из каждого квадрата берут шпателем небольшое количество почвы, захватывая её на всю глубину. Взятую пробу измельчают. Для ручного измельчения используют фарфоровые, агатовые ступки. Более производительными являются механические мельницы. После измельчения образцы почв просеивают через почвенное сито с диаметром отверстий I мм. Таким образом получают аналитические пробы.

Просеянные образцы хранят в банках с притертой пробкой, в картонной коробке или бумажном (калька, пергамент) пакете, используют также полиэтиленовые изделия для хранения проб [57, 59, 61] .

I.2.2. Методы разложения проб

Для исчерпывающей характеристики почв необходимо определять в них около 40 макро- и микроэлементов, в том числе токсичных микроэлементов [II]. Микроэлементы в почвах и почвообразующих породах находятся в виде окислов, гидратов, силикатов, простых солей и прочных соединений с гумусовыми веществами.

Поведение тяжелых металлов в почвах, их взаимодействие с почвенными компонентами во многом зависит от химического состава и форм соединений металлов, поступающих в почву при её загрязнении. В почвах также происходит превращение образующихся форм соединений элементов, так называемый процесс трансформации, который в работе [85] представлен следующей схемой (на основании результатов экспериментов для цинка и кадмия):



Метод извлечения металлов из почвы зависит от того, какую по подвижности, а, следовательно, доступности растениям форму металлов предстоит определять: валовое (общее содержание), кислоторастворимую, обменную, органоминеральную или растворимую в воде, т.е. дальнейшая подготовка образцов почв к анализу зависит от поставленной задачи.

Содержание экстрагируемых форм является показателем, характеризующим относительное количество миграционноспособных соединений элементов в почве.

Кислоторастворимые формы металлов определяют, обрабатывая образцы почв растворами соляной или азотной кислоты. Кислотные вытяжки после выпаривания, фильтрации анализируют.

Обменные формы металлов извлекают из почвы ацетатно-буферными растворами с разным значением pH. Металлы, находящиеся в почвенном растворе в динамическом равновесии с легкообменными формами металлов, извлекают дистиллированной водой. Их содержание очень мало и без предварительного концентрирования не может быть определено даже методом атомной абсорбции [73].

При определении валового (общего) содержания микроэлементов все соединения переводят в раствор, используя различные методы разложения: сухое, мокрое озоление (минерализация) и сплавление почв. Процесс разложения проб любым из указанных методов, конечно, следует проводить без потерь, либо нужно уметь контролировать эти потери. Для уменьшения потерь разложение проб выгоднее проводить в замкнутом объеме. В таком случае материал сосуда, используемого для разложения, должен быть инертным по отношению к агрессивным нагретым средам. Более всего этим требованиям удовлетворяют кварц, фторопласт, стеклоуглерод и благородные металлы; выбор сосудов из этих материалов определяется конкретными условиями разложения [62].

Разложение проб сплавлением с карбонатами, гидроксидами щелочных металлов, пероксидом натрия,

гидросульфатами и пиросульфатами щелочных металлов известно давно.

Техника сплавления заключается в следующем: измельченную до пудры пробу осторожно нагревают в тигле с избытком выбранного щелочного реагента до 500°С. По окончании плавления охлажденный плав растворяют в воде или разбавленных кислотах и далее работают с раствором [56, 62]. Отмечено [62], что вероятность потерь летучих соединений значительно возрастает при разложении пробы сплавлением вследствие высокой температуры процесса. Так, при сплавлении с пероксидами щелочных металлов мышьяк сохраняется, но ртуть теряется; при сплавлении с пиросульфатами ртуть, сульфиды, селениты, галогениды полностью или в значительной степени теряются. Процесс можно проводить в закрытом тигле, более надежно помещать тигель в стальной баллон с охлаждением. Но следует отметить, что метод разложения сплавлением чаще используется в неорганическом анализе рудных пород.

Разложение почв сплавлением при определении кремния, марганца, бора описано в руководстве [56].

Метод сухого озоления прост в исполнении и находит достаточно широкое применение при разложении (окислении) органической части почвенных образцов, а чаще при исследовании биологических и пищевых проб [62]. Для озоления пробу нагревают в открытой чашке или тигле при температуре 450--550°С. Обычно рабочую температуру подбирают экспериментально с учетом того, что ниже 450°С многие вещества сгорают не полностью, а выше 550°С многие соединения улетучиваются. Продолжительность озоления зависит от температуры, природы образца, размера частиц пробы, величины её.

Один из главных недостатков сухого озоления - потери легколетучих элементов - Se, Hg. As, Sb, Cd и др. [II]. Эффективность сухого озоления, однако, может быть повышена введением в пробу веществ, которые ускоряют окисление, предотвращают улетучивание некоторых компонентов и препятствуют взаимодействию компонентов золы с материалом тигля. Так, потери летучих соединений - $PbCl_2$, $CdCl_2$ могут быть уменьшены при добавлении серной кислоты и образования малолетучих сульфатов. Потери хлоридов As предотвращают добавлением веществ основного характера - оксидов или гидроксидов щелочноземельных металлов, карбонатов

щелочных металлов [62]; а при озолении органических веществ и определении Bi добавляют азотную кислоту [63], Cu-оксид, карбонат или нитрат магния [64], Cd - серную кислоту, нитрат магния [65]. Другим способом предотвращения потерь микроэлементов является сожжение проб в кислородной бомбе, кислородной колбе, низкотемпературное озоление в высокочастотной кислородной плазме [66]. Зырин и Обухов [60] считают, что потери легколетучих элементов при прокаливании почв и других объектов биосферы чаще связаны не только с высокой температурой прокаливания, но и с неудачно подобранным режимом (кинетикой) прокаливания.

В монографии [16] приведена следующая стандартная методика сухого озоления: пробу массой 5-10 г. тонким слоем помещают в чашку из плавленного диоксида кремния или платины; если необходимо, то для облегчения разложения и(или) улучшения извлечения микроэлементов вводят добавки веществ, например, 10 мл 10%-ного раствора серной кислоты или 7%-ного раствора нитрата магния. Пробу высушивают, обугливают в выпарной камере и затем нагревают в печи при 450°C (иногда, если используют добавку нитрата магния, при 500°C) в течение ночи. Следует избегать воспламенения пробы. Если осталось неокисленное органическое вещество, то остаток смачивают водой или азотной кислотой, разбавленной (1:2), высушивают досуха и вновь нагревают в печи. Образовавшуюся золу смачивают небольшим количеством воды, затем добавляют 10 мл хлороводородной кислоты, разбавленной (1:1) и выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в хлороводородной кислоте, разбавленной (1:9) или в другом растворителе (см. также [67, 68]). Таким образом, после сухой минерализации органической части почвенного образца следует разложение остатка с помощью минеральных кислот или мокрое озоление пробы.

Сочетание сухого и мокрого озоления при анализе почв не является обязательным. Полное разложение образца (органической и неорганической частей) может быть выполнено с помощью мокрого озоления.

Для мокрого озоления образцов почв концентрированные минеральные кислоты (HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, HF), как правило, применяют в различном сочетании, что зависит от пробы и требуемой полноты её разложения. Богатый практический опыт по использованию минеральных кислот для растворения руд,

металлов, сплавов различного состава позволяет подбирать состав смеси кислот для мокрого озоления почвенных образцов.

Например, фторист водородная кислота - хороший растворитель для силикатов, однако, фториды некоторых элементов (As , Sb , Se) летучи и при выпаривании водных растворов они частично или полностью теряются. Предложены и другие смеси для разложения силикатов: $HF + HNO_3$; $HF + HNO_3 + HClO_4$ [62, 70]. Серная кислота широко используется для перевода в растворимое состояние. сурьмы, сплавов мышьяка, свинца [62, 69]. Горячая концентрированная хлорная кислота растворяет почти все металлы (кроме золота и некоторых платиновых металлов). В монографии Бока [62] можно найти аналогичные данные и для других кислот,при этом следует отметить, что практически все рассмотренные в монографии кислоты могут быть использованы для разложения и органических веществ.

В смесях с кислотами используются также перманганат калия, хромовая кислота и соединения хрома, перекись водорода. Из них наиболее важным представляется применение перманганата калия при определении ртути.

Примеры использования метода мокрого озоления почв при определении микроэлементов можно найти в практических руководствах [7, 56, 59 и др.]. Так, например, разложение почвы кислотами по Ринькису [7I] заключается в нагревании растертой до пудры почвы в термостойкой стеклянной посуде с небольшими количествами HCl, HNO_3 и H_2SO_4. Избыток кислот выпаривается досуха, причем наиболее полному разложению почва подвергается в конце выпаривания, когда температура превышает 336° (температура кипения H_2SO_4) и пары SO_3 обмывают стенки колбы.

После выпаривания образовавшиеся соли растворяют и раствор используют для определения микроэлементов (напр., Mn , Cu, Zn , Co , Mo). Метод доступен, требует мало времени и реактивов: на I г почвы требуется I,2 мл H_2SO_4, 2 мл HNO_3 , 2 мл HCl и I,5мл H_2O_2 .

Для предотвращения потерь летучих микроэлементов мокрое озоление предпочтительнее проводить в колбах с обратным холодильником или закрытых автоклавах (бомбах). Использование автоклавного способа разложения позволяет значительно сократить время высокотемпературной обработки.

После того как образец растворен, концентрирование микроэле-

ментов может быть выполнено экстракцией, сорбцией, реже с помощью электрохимических методов и осаждения [II, 72].

Подвижные формы микроэлементов в почвах определяют теми же аналитическими методами, но в этом случае перед определением образец почвы не разлагают, а определяемые соединения извлекают с поверхности частиц почвы с помощью кислот и буферных растворов с различными значениями pH [56, 7, 73, 74]. Отмечают [74], что более кислый буферный раствор извлекает больше обменных форм металлов из почв. Все вытяжки являются групповыми, что позволяет получать более полное представление о содержании элементов в почве и соотношении их между собой, ибо на практике определение подвижных форм микроэлементов в почвах имеет целью выявить степень обеспеченности почв доступными для питания растений микроэлементами.

В качестве аналитически пригодных групповых растворителей используют кислотные вытяжки - растворы HNO_3 и H_2SO_4 концентраци не выше 0.5 н; ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4.8 для кислых почв и ацетатно-натриевые смеси с pH 4.7 и pH 3.6 для почв Средней Азии [56]. Зырин и сотрудники [75] показали, что I н HNO_3 извлекает из образцов загрязненных почв 70-90% валового содержания тяжелых металлов.

Перед дальнейшим анализом при необходимости проводят концентрирование экстракцией или осаждением. В качестве экстрагентов используют тетраметилендитиокарбамат аммония (Pb , Ni , Co) или гексаметиленаммоний (Cu , Ni , Co). Для осаждения рекомендуют 8-оксихинолин, который позволяет извлекать из ацетатно-буферного раствора Cd , Co , Cu , Fe , Mn , Mo , Ni , Zn и др. элементы [73].

Для концентрирования микроколичеств Cd , Hg , Zn , Cu , Co , Pb из вытяжек различных загрязненных почв используют также тиооксин (8-меркаптохинолин). Установлено [76], что из почвенных вытяжек, приготовленных на I м растворе ацетата аммония (pH 6.8), перечисленные выше элементы осаждаются тиооксином практически количественно (степень осаждения 95-98%). Концентраты микроколичеств тяжелых металлов можно анализировать любым физико-химическим методом. Как считают авторы данной работы, наиболее удобен для этих целей рентгенофлуоресцентный метод.

Учитывая то, что среди тяжелых металлов, загрязняющих почвы,

ртуть является наиболее токсичным элементом, представляется целесообразным данные по подготовке проб почвы для анализа на ртуть рассмотреть отдельно.

I.2.3. Подготовка почв при определении ртути

Определению валового содержания ртути в почвах предшествует разложение проб концентрированной серной кислотой в присутствии перманганата калия [55], другие исследователи к этой смеси добавляли персульфат калия или обрабатывали образец почвы царской водкой [77, 78]. Определение ртути обычно проводят колориметрическим дитизоновым методом либо беспламенным атомно-адсорбционным методом "холодного пара".

Звонаревым [79] были проведены эксперименты с целью оптимизации условий разложения проб почв и определения в них ртути. Было показано, что разложение почв следует проводить смесью азотной и серной кислот в соотношении 2:I, а для полного разложения органических веществ нужен нагрев до 250°С и последующее добавление сухого $KMnO_4$; причем автор отмечает, что при нагревании раствора до температуры 250° не происходит потерь ртути из почвы.

Ригин [80, 8I], однако, считает, что ртутьорганические соединения, содержащиеся в почве, могут частично все же улетучиваться при широко используемом кислотном методе разложения и нагревании. Наиболее надежным автору представляется метод разложения пробы сжиганием в потоке кислорода с последующим дожиганием газообразных продуктов в водородно-кислородном пламени и улавливанием продуктов дожигания раствором поглотителя. При этом достигается полное выделение ртути из анализируемой пробы: летучие ртутьорганические соединения, выделяющиеся в начальной стадии сжигания пробы в кислороде и плохо улавливающиеся поглотителями, разлагаются до элементной ртути при дожигании. Элементная ртуть полностью поглощается как кислыми, так и щелочными окислительными поглотителями и нацело выделяется из растворов электролизом в виде поверхностной амальгамы на золотом катоде.

Овруцкий и соавторы [82] при определении ртути в почве также проверили различные методы мокрого озоления образцов почв: смесью HNO_3 и H_2SO_4 в течение 2 ч. с последующей обработкой

перманганатом калия в течение 12 ч.; разложение этими же растворами при кипячении с кислотами, а затем с перманганатом калия в течение 5 мин.; разложение смесью серной и азотной кислот с нагревом при 50-60°С в течение 2 ч. с последующей обработкой перманганатом калия, а затем персульфатом аммония в течение 12 часов и разложение царской водкой при нагревании.

Сравнение полученных данных позволило авторам сделать вывод о том, что введение персульфата аммония несколько занижает результаты, а обработка образцов царской водкой или смесью серной и азотной кислот не влияет на результаты; также не происходит потерь ртути при кипячении в присутствии перманганата калия, в то же время использование для дальнейшего определения ртути дитизонового метода из-за присутствия различных примесей дает искаженные результаты, поэтому рекомендована отгонка свежевосстановленных двухлористым оловом паров металлической ртути током воздуха в поглотительный раствор, содержащий перманганат калия и серную кислоту. Для количественной отгонки ртути достаточно продувать воздух в течение 3-х минут. Авторы этой работы рекомендовали методику определения ртути в почвах, которая проверена методом добавок и данные сравнены с результатами, полученными при использовании для определения атомно-адсорбционного метода. Аналогичная методика подготовки образцов почв при анализе на ртуть рекомендована в монографии [7]; для других образцов она может быть модифицирована [83].

Известен также метод определения ртути в почвах, основанный на прямой отгонке ртути из проб в трубках Пенфильда [55, 61]. Для этого навеску воздушно-сухой почвы (1 г) смешивают с двуокисью свинца (9,25 г) и через воронку переносят в нижний шарик трубки Пенфильда. Пробу нагревают в пламени горелок. Время отгонки 5-6 минут. После этого нижний шарик трубки оплавляется и выбрасывается, а в оставшуюся запаянную с конца трубку наливают конц. HNO_3 (1 мл), добавляют $KMnO_4$, далее экстрагируют раствором дитизона в хлороформе и анализируют раствор на спектрофотометре.

Экстрагируемые формы ртути можно извлекать из образцов почв, используя 1 н HCl , 1 н HNO_3, и ацетатно-аммонийный буферный раствор (рН=4,6) при соотношении почва:раствор 1:10 [79]. Интересным представляется использование 1 н $Ca(NO_3)_2$, причем выбор

этого экстрагента основан на невысокой способности нитрат-иона образовывать комплексные соединения [84] с ртутью и на близости ионных радиусов Ca^{2+} и Hg^{2+}.

Звонаревым [79, 85] было отмечено, что уровни концентрации ртути в ацетатно-аммонийной вытяжке были ниже предела обнаружения АА-методом, I н HNO_3 извлекала из почвы крайне небольшие количества элемента (порядка $1\text{-}5 \cdot 10^{-8}$%). В то же время содержание HCl-экстрагируемых форм соединений составляло более значительные величины, так как ионы ртути образуют прочные комплексы с анионами галогенов, что значительно увеличивает её растворимость и подвижность. На основании определения количеств экстрагируемых форм ртути автор делает вывод о том, что элемент в почве прочно связан с другими компонентами минеральной части почвы. Эта связь прочнее связи других катионов тяжелых металлов (Pb, Cu, Zn, Cd), для которых не только однонормальная кислота (например, I н HNO_3), но и ацетатно-аммонийный буферный раствор являются эффективными экстрагентами.

Использование конкретных методов концентрирования и определения ртути и других тяжелых металлов в природных объектах описано в главах 2 и 3.

Литература

I. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде: Справочник. -Л.:Химия, 1979. - 456 с; Беспамятнов Т.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справочник - 2-е изд. - Л.: Химия, 1985.- - 528 с.
2. Варшал Г.М. О состоянии минеральных компонентов в поверхностных водах //Методы анализа природных и сточных вод. - - Т.5. - М.: Наука, 1977. - С. 94-107.
3. Унифицированные методы анализа вод/ Под ред. Лурье Ю.Ю. 2-е изд. испр. - М.: Химия, 1973. - 376 с.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. Осмемова А.Д. - Л.:Гидрометеоиздат, 1977. - 540 с.
5. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. - Л.:Гидрометеоиздат, 1973. - - 267 с.
6. Water analysis. A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assuarance / Eds. Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. - Berlin, New York, Tokyo: Springer Verlag, 1988. - 803 p.
7. Loon J.C. von Selected Methods of Trace Metal Analysis: biological and environmental samples. - New York: Wiley, 1985. - (Chemical Analysis; Vol. 80).
8. Laxen P.H., Harrison R.M. // Anal. Chem. - 1981. - Vol. 53. - P. 345 - 350.
9. Дмитриев М.Т., Грамовский Э.Н., Слащев Н.Я.//Гигиена и санитария.- 1983. - № 9. - С. 50-53.
10. Каталевский Н.И., Аниканов А.М., Семенов А.Д.//Методики анализа морских вод: Тр. советско-болгарского сотрудничества. -Л:1981. - С. 78.
11. Золотов Ю.А.//Успехи химии.-1980.-Т.49, № 7. - С. 1289-1311.

12. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. - М.:Химия, 1982. - 288 с.
13. Определение малых концентраций / Под ред.Золотова Ю.А., Рябухина В.А. - М.:Наука, 1986. - 280 с.
14. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. - М.:Химия, 1971. - 272 с.
15. Stary J. The Solvent Extraction of Metal Chelates. - Macmillan, New York, 1964.
16. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ./Под ред. Кузьмина Н.М. -М.:Химия, 1986. - 155 с.
17. Pohl F.A. // Z. Anal. Chem. - 1953. - Bd.139. - S. 241.
18. Лeepc Я.Э., Зарума Д.Э., Красовская М.Э.// Тез. докл. Второй Всес. конф. по методам концентрирования в аналит. химии. - М.:Наука, 1977. - С. 83.
19. Пилипенко А.Т., Самчук А.И.//ЖАХ.-1987.-Т. 42, № 7.- - С. 1170-1188.
20. Бусев А.И., Симонова Л.Н.//ЖАХ.-1977.- Т. 32, № 2. -С. 265-269.
21. Багреев В.В., Попандопуло Ю.И., Золотов Ю.А.//ЖАХ.- 1984. - Т. 39, № 8. - С. 1349-1368.
22. Якшин В.В., Коршунов М.Б., Толмачова М.Т.//ЖАХ.- 1985. - Т. 40, № 3. - С. 469-472.
23. Якшин В.В., Абашкин В.М., Коршунов М.Б.//ЖАХ.-1982.-Т. 37, № 5. - С. 938-940.
24. Лепинь Л.К.//Успехи химии.-1940.-Т.9, № 5, -С.533-549.
25. Vanaerborght B.M., Grieken R.E. van // Anal. Chem. - 1977. - Vol. 49, N 2. - P. 311 - 316.
26. Родионова Т.В., Иванов В.М.//ЖАХ.-1986.-Т. 41, № 12. - С. 2181-2185.
27. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии.-М.:Мир, 1973. - 375 с.
28. Zawadzka H., Barabkiewicz D. // Chem. anal. (PRL). - 1977. - T. 22, N 5. - S. 913 - 916.
29. Tritz J.S., Moyers E.M. // Talanta. - 1976.-Vol.23,N8.-P.590
30. Брыкина Г.Д., Стефанов А.В., Окунева Г.А.//ЖАХ.-1984.- Т.39, № 10. - С. 1750-1753.

31. Касимова О.Г., Щербинина Н.И., Седых Э.М.//ЖАХ.- 1984.- Т.39, № 10. - С. 1823-1827.
32. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Сванидзе З.С.//ЖАХ.- 1986. -Т. 41, № 3. - С. 477-480.
33. Симонова Л.Н., Кудрявцев Г.В., Брускина И.М.//ЖАХ.- 1987. -Т. 42, № 6. - С. 1047-1050.
34. Назаренко Н.Н., Кислова Н.В., Кашина Л.И. и др.//ЖАХ.- 1986. - Т. 41, № 8, - С. 1385-1389.
35. Lieser K.H., Röber H.M., Burba P. // Fresenius'Z. anal. Chem. - 1977. - Bd.284, N 5. - S. 361 - 365.
36. Lieser K.H., Breitwieser E., Burba P. // Mikrochim.Acta (Wien). - 1978. - N 1. - S. 361 - 365.
37. Imai S., Miroi M., Hamaguchi A. // Anal. Chim. Acta. - 1980. - Vol. 113, N 1. - P. 139 - 143.
38. Лебединская М.П., Чуйко В.Т.//ЖАХ.-1973.- Т.28, № 5.- С. 863-866.
39. Krishnamurty K.V., Reddy M.M. // Anal. Chem. - 1977. - Vol. 49, N 2. - P. 222 - 226.
40. Бырько В.М., Виженский В.А., Молчанова Р.А.//ЖАХ.-1987.- Т. 42, № 9.-С.1576-1581.
41. Коворский Н.Я., Ковековдова Л.Г.//ЖАХ.-1981.-Т. 36, № 11.- С. 2264-2270.
42. Немец С.М., Туркин Ю.И., Зуева В.Л.//ЖАХ.-1983.-Т. 37,№10. - С. 1782-1786.
43. Sachini V.Em., Crain M., Ivana E. // Rev. roum. chim. - 1974. - Vol. 19, N 2. - P. 165 - 170.
44. Dolinsek F., Stupar J. // Analyst. - 1973. - Vol. 98, N 1173. - P. 841 - 850.
45. Harrison S.H., LaFleure P.D. // Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. - 1977. - N 492. - P. 148.
46. Andreal S.H. // Anal. Chem. - 1977. - Vol. 49, N 6.P.-820-823.
47. Aggett J., Aspell A.C. // Analyst. - 1976. - Vol. 101, N 1202. - P. 341 - 347.
48. Hinners T.A. // Analyst. -1980.-Vol. 105, N 1253.-P.751-755
49. Inczedy J. Analytical Applications of Jon Exchange. - Oxford: Pergamon, 1966. - 365 p.
50. Andreal M.O. Asmodi J.-F., Foster P. // Anal. Chem. -1981. - Vol. 53, N 12 - P. 1766 - 1771.

51. Baltisberger R.J., Knudson C.L. // Anal. Chim. Acta. - 1974. - Vol. 73, N 2. - P. 265 - 272.
52. Managawa K. // Anal. Chem. Acta. - 1980. - Vol. 115, N 1. - P. 103 - 107.
53. Ada C.E., Ingle J.D. // Anal. Chem. - 1981. - Vol. 53, N 14. - P. 2305 - 2309.
54. Mizunuma H. // Bunseki Kagaku. - 1979. - Vol. 28. - P. 695 - 699.
55. Гладышев В.Н., Левицкая С.А., Филиппова Л.П. Аналитическая химия ртути. Серия: Аналитическая химия элементов.-М.:Наука, 1974. - 228 с.
56. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв.- 2-е изд.- М.:Изд. МГУ, 1970. - 487 с.
57. Агрохимические указания по контролю загрязнения почв/Под ред. Малахова С.Г.-М.:Гидрометеоиздат, 1977.-64с.
58. Вертинская П.К., Малахов С.Г., Махонько Э.П.//Приборы и установки в экспериментальной метеорологии.-1983.- С.94- -100. -(Тр. Ин-та эксперим. метеорологии; вып. 6(107).Сер. Приборы, техника и автоматизация экспериментов).
59. Методы определения микроэлементов в почвах, растениях и водах/Под ред. Важенина И.Г.-М.:Колос, 1974.-281 с.
60. Зырин Н.Г., Обухов А.И. Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов.-М.:Изд. МГУ, 1977.-204 с.
61. Гончарук Е.И., Сидоренко Г.Н. Гигиеническое нормирование химических веществ в почвах.-М.:Медицина, 1986.- 320 с.
62. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии: Пер. с англ/Под ред. Бусева А.Н., Трофимова Н.В.-М.:Химия,1984. -432 с.
63. Pelschläger W., Schwarz E. // Fresenius'Z. anal. Chim. - 1972. - Bd 258, N 3. - S. 203 - 207.
64. Heckman M. // J. Assoc. Off. Anal. Chemists. - 1971. - Vol. 54. - P. 666 - 670.
65. Rosching M., Matschiner H. // Chem. Anal. (PRL). - 1971. - T. 16, N 4. - S. 725 - 737.
66. Tola G. // Pure and Appl. Chem. - 1983. - Vol. 55, N 12. - P. 1289 - 1294.
67. Gorsuch T. The Destruction of Organic Matter. - Oxford: Pergamon, 1970. - 152 p.

68. Bächmann K. // Talanta. - 1982.-Vol. 29, N 1. - P. 1-10.
69. Nagorski B. // Chem.Anal.(PRL).-1975.-T.20,N1.- S.225-227.
70. Rammani K. // Fresenius'Z. Anal. Chem. - 1967. - Bd.231, N 3. - S. 184 - 187.
71. Ринькис Г.Я. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах.-Рига, 1963. - 123 с.
72. Большаков В.А., Гальпер Н.Я., Клименко Г.А.//Загрязнение почв и растительности тяжелыми металлами.-М.:ВАСХНИЛ, 1978 - С.12.
73. Алексеев Ю.А. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.:Агропромиздат, 1987. - 142 с.
74. Брыкина Г.Д., Степанова Н.Л.//ЖАХ.-1983.-Т. 38,№ 1.-С.33--37.
75. Зырин И.Г., Горбатов В.С., Решетникова С.И.//Методы анализа объектов окружающей среды: Тез. докл. Всес. конф., Москва 27-29 сент., 1983.-М.:Наука, 1983.- С.231.
76. Пелме А.Р., Вирцава Д.К., Вирцавс М.В. Там же. -С.232-233.
77. И.И.Скрипниченко, Б.Н.Золотарева. Ртуть в окружающей среде и методы её определения.- Пущино, 1977.
78. Iskander J.K., Syers J.K. // Analyst. - 1972. - Vol. 97, N 1154. - P. 388 - 393.
79. Звонарев Б.А. Ртуть в почвах северной Осетии: Автореф.дис. канд.биол.наук.-М., 1981.-24с.
80. Ригин В.И.//ЖАХ.-1981.-Т. 36, № 8.- С.1522-1528.
81. Ригин В.И.//ЖАХ.-1979.-Т.34, № 2.- С. 261-267.
82. Овруцкий М.И., Козачук И.С., Фрегер С.В.//Гигиена и санитария.-1981.- № 3. - С. 55-57.
83. Hatch W.R., Ott W.L. // Anal. Chem. - 1968. - Vol. 40, N 14. - P. 2085 - 2087.
84. Обуховская Т.Д. Трансформация соединений ртути в почвах и поступление элемента в растения: Автореф.дис... канд.биол. наук.- М., 1983.- 23 с.
85. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах/Под ред. Зырина Н.Г.,Садовниковой Л.К. - М.:Изд. МГУ, 1985.- 208 с.

Г Л А В А 2

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ И РЯДА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Т.С.Лапина, Г.М.Варшал, Л.А.Долматова
И.Г.Юделевич

В последние годы в связи с изучением экологических и природоохранных аспектов человеческой жизнедеятельности значительно возрос интерес к определению ртути и других тяжелых металлов в объектах окружающей среды. Проводимые во многих странах комплексные работы по оценке распределения тяжелых металлов и других токсичных элементов в водах, биологических объектах и организме человека показали необходимость контроля не только общего содержания этих элементов в воде, почве, пищевых продуктах, но и процессов их биотрансформации из неорганических соединений в более токсичные металлоорганические [I, 2] . Для решения поставленной задачи при определении ртути и других тяжелых металлов в настоящее время применяют ряд физико-химических методов анализа. Это - атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, атомно-флуоресцентный спектральные методы, а также ядерно-физические, электрохимические, хроматографические и спектрофотометрические методы.

В данном обзоре рассмотрено состояние отечественной и мировой литературы за период с 1970 по 1988 годы. Особое внимание уделено вопросам снижения пределов обнаружения, методам концентрирования, разделения и определения сосуществующих форм тяжелых металлов. Более ранние работы по этой проблеме освещены в монографиях [3-6].

2.1. Атомно-абсорбционные, атомно-эмиссионные, атомно-флуоресцентные спектральные и спектрофотометрические методы

2.1.1. Атомно-абсорбционные методы

При пламенной атомизации ртуть определяется атомно-абсорбционным методом с довольно высокими пределами обнаружения: в воздушно-ацетиленовом пламени при λ = 253,7 предел обнаружения ртути 2,5 мкг/мл. Существует модификация атомно-абсорбционного метода в пламенном варианте, предусматривающая введение восстановителя в анализируемый раствор в момент его распыления. Чувствительность определения в этом случае увеличивается на 1-2 порядка. Механизм процесса изучен Н.С.Полуэктовым, Р.А.Виткун, Ю.В.Зелюковой [7]. Показано, что при этом способе распыления эффективность введения ртути в пламя близка к 100%, а в отсутствие восстановителя эффективность введения ртути в пламя не превышает 2%.

Более поздняя модификация этого метода, так называемый метод двойного распыления, предусматривает генерацию элементной ртути в камере предварительного смешения, куда одновременно вводится анализируемый раствор и раствор восстановителя [8] ; предел обнаружения ртути понижается более чем на два порядка и составляет 0,015 мкг/мл.

Одним из самых экспрессных, простых, надежных и высокочувствительных вариантов атомно-абсорбционного метода определения ртути является метод холодного пара, предложенный в 1964 г [7]. Сейчас в литературе описано большое число модификаций этого метода [9-16]. Используется свойство паров ртути быть устойчивыми и одноатомными при комнатной температуре. Пары элементной ртути получают после восстановления её соединений в растворах с помощью $SnCl_2$, $NaBH_4$ и других восстановителей. Из реакционного сосуда пары ртути выдуваются током воздуха, азота или аргона и переносятся с ними в кварцевую кювету спектрофотометра. Измеряется поглощение парами ртути при резонансной линии ртути λ = 253,7 нм. В качестве восстановителей применяют: $SnCl_2$ [10, 12-14, 17, 18] , $SnSO_4$ [19, 20], станнит натрия [10]; формальдегид [9] ; аскорбиновую кислоту [9,19-21], гидрохинон [22] ; сернокислый гидроксиламин [19] ; борогидрид натрия [23-

-25], диоксималеиновую кислоту [26], хлорид германия (II) [27], а также смешанные восстановительные реагенты $SnCl_2$ в присутствие Cd^{2+} и Cu^{2+} [11,16,28].

Во многих работах отмечено, что доля ртути, восстанавливающаяся до элементной формы, зависит от соотношения сосуществующих форм данного металла. Наиболее трудно восстанавливаются ртутьорганические соединения. К восстановителям, которые обеспечивают восстановление всех существующих форм ртути, относятся: $NaBH_4$, а также $SnCl_2$ в щелочной среде в присутствии Cu^{2+} и Cd^{2+}. В работах [23,25] проведено сравнительное исследование восстановительных свойств $NaBH_4$ и $SnCl_2$. Показано преимущество при определении общей ртути борогидрида натрия, обеспечивающего более полное восстановление ртути в растворах. Подробно изучено влияние сопутствующих компонентов проб на атомно-абсорбционное определение ртути методом холодного пара при применении различных восстановителей [9,26,27,29-31]. Основное мешающее влияние оказывают те ионы, которые восстанавливаются до элементного состояния применяемыми восстановителями, и при этом связывают свободную ртуть. К таким элементам в первую очередь относятся Te, Se, а также металлы, образующие амальгамы - Ag, Au, Cu. Особенно сильное депрессирующее влияние оказывают теллур и золото, влияние проявляется уже при содержании их на микрограммовом уровне [26]. Это необходимо учитывать при анализе природных объектов. Природные воды, как правило, не содержат ощутимых количеств Ag, Au, Cu, Se, Te, поэтому при их анализе проводят прямое определение ртути. Влияние других сопутствующих элементов в зависимости от используемого восстановителя устраняется применением добавок, маскирующих реагентов и различных других приемов [9,26,29,31]. Так, например, в работе [29] при использовании в качестве восстановителя $NaBH_4$ депрессирующее влияние сопутствующих элементов Ca (II), Mg (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) в воде устраняли повышением кислотности (HCl) определяемых растворов.

Преимущество метода холодного пара в том, что можно использовать не только атомно-абсорбционные спектрофотометры, но и упрощенные конструкции фотометров с ртутными лампами [7, 32], а также серийные спектрофотометры [33,34].

Беспламенное атомно-абсорбционное определение ртути произ-

водится также в обогреваемых кварцевых кюветах [12,14]. Нагревание абсорбционной ячейки до 150-200° предотвращает конденсацию паров ртути и воды и снижает фоновое поглощение. Для этих целей разработан ряд автоматических систем, в частности гидридная приставка "MHS -1" к атомно-абсорбционному спектрофотометру "Перкин-Эльмер-603". При объеме исходной пробы 10 мл и длине кюветы 120 мм возможно определение ртути с пределом обнаружения до 0,5 мкг/л, то есть возможно прямое определение ртути в водах на уровне ПДК.

Для эффективного контроля качества природных вод необходимо снизить предел обнаружения по крайней мере до 0,2 мкг/л. Для этих целей предложен ряд конструкций реакторов и систем, обеспечивающих предел обнаружения ртути до 0,03 мкг/л [14,35] , а также различные методы концентрирования: соосаждение [32,36, 37], электрохимическое концентрирование [38] , сорбционное концентрирование [18,39-41] , методы поглощения паров ртути растворами, содержащими комплексообразующие вещества [10,31].

Описан метод определения ртути в водах, предусматривающий предварительное концентрирование её осаждением с n-диметиламинобензилиденроданидом, мокрое сожжение реагента, восстановление ртути раствором $SnCl_2$ и $CdCl_2$ в хлористоводородной кислоте с последующим атомно-абсорбционным определением ртути методом холодного пара. При определении 0,5 мкг ртути в воде стандартное отклонение S = 0,062 [33]. Осаждение ртути и кадмия реагентом дитиопирилпропилметаном используют с целью концентрирования при атомно-абсорбционном анализе хлоридсодержащих сточных вод производства NaOH [36].

Используется предварительное концентрирование ртути на полимерном тиоэфире с последующим её определением методом холодного пара [39]. Полимерный тиоэфир сорбирует как неорганические так и органические комплексы ртути - метилртуть и фульватные комплексы. Такое концентрирование ртути позволяет определять её в водах, начиная от фоновых содержаний (0,1-0,02мкг/л) до 1-5 мкг/л. При работе с большими объемами воды (500-1000 мл) вносится поправка на неполную сорбцию ртути [39].

Эффективен метод электрохимического концентрирования ртути. После электролиза раствора с использованием в качестве катода спиралей из платины [38], золота [32] и меди [42] эти спирали

помещают в анализатор и десорбируют ртуть, нагревая спирали до 500-700° пропусканием электрического тока; пары ртути транспортируют током инертного газа в кювету спектрофотометра.

Сорбционные методы концентрирования ртути достаточно разнообразны. Непосредственно из природных вод ртуть можно сконцентрировать на сорбенте, приготовленном на основе силохрома, химически модифицированного 2,5-димеркапто-I,3,4-тиадиазолом (висмутолом I), а затем элюировать ртуть 0,05 м раствором цистеина в 3 М HCl [40].

После восстановления ртуть можно сконцентрировать путем сорбции из потока воздуха или инертного газа на спирали из золотой проволоки. Разработана весьма удачная конструкция атомно-абсорбционного недисперсионного ртутного фотометра, позволяющего определить концентрацию ртути в водах на нанограммовом уровне [32]. Десорбция ртути с золотого сорбента производится путем нагревания проволоки при пропускании электрического тока [32,4I].

Описано концентрирование ртути на древесном угле [43] и на сорбенте, состоящем из серебряной пудры и активного угля с последующей десорбцией ртути нагреванием до 850°С [44].

Предел обнаружения для различных вариантов беспламенного атомно-абсорбционного метода определения ртути в растворах составляет от 0,05 до 5 мкг/л, относительное стандартное отклонение S_r от 0,05 до 0,I0. Использование различных приемов концентрирования позволяет снизить предел обнаружения для растворов проб на I-2 порядка.

Атомно-абсорбционному определению других тяжелых металлов в природных объектах посвящено большое количество работ. Для снижения пределов обнаружения наряду с усовершенствованием аппаратуры и использованием модификаторов матрицы применяют предварительное экстракционное концентрирование и разделение с последующим атомно-абсорбционным определением. В данном случае определение и методы разделения и концентрирования объединены настолько органически, что можно говорить о появлении гибридного метода - экстракционно-атомно-абсорбционного (ЭАА). В I970--I987 гг. опубликован ряд монографий и обзоров, в которых рассматриваются вопросы применения ЭАА-анализа для определения элементов в природных объектах [45-58]. В аналитическом плане

наибольший интерес представляют работы [51, 52, 54, 57, 58].

Для группового концентрирования элементов в ЭАА-анализе природных объектов наиболее часто применяют пирролидиндитиокарбаминат аммония, диэтилдитиокарбаминат аммония, 8-оксихинолин и дитизон. Разработаны многочисленные методики ЭАА-определения Ag, Cd, Cu, Co, Cr, Pb и других элементов в природных водах, почвах и горных породах [59, 62], основанные на этих реагентах. Эффективной для группового концентрирования тяжелых металлов является экстракционная система гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония - бутилацетат (ГМДК - БАЦ). ГМДК доступен и дешев, его синтезируют из гексаметиленимина, являющегося побочным продуктом синтеза нейлона. Достоинством данного экстагента является то, что он образует более устойчивые комплексы с Ag, Cd, Co, Cu, Mn, Ni и Pb по сравнению с диэтилдитиокарбаминатом (ДЭДТК).

На основании использования ГМДК 8,40 разработан высокочувствительный ЭАА-метод определения Cu, Co, Ni, Pb и Zn в морских водах и горных породах. Для группового концентрирования элементов в ЭАА-анализе природных объектов также нашли широкое применение такие высокоэффективные экстрагенты, как ацилпиразолоны [63,64], высокомолекулярные амины [65-67], нафтилвисмутол [68,69], карбоновые кислоты [59,70]. В работе [71] в качестве группового экстрагента при определении тяжелых металлов в морской воде предложены диэтил- и дибутилдитиофосфорные кислоты. В сочетании с экстракцией четыреххлористым углеродом или сорбцией активированным углем достигаются пределы обнаружения 0,5; 0,8; 0,8; 0,5; 0,6 мкг/л для Bi, Cd, Zn, Pb и Cu соответственно.

В аналитической практике при определении тяжелых металлов в природных объектах широко используются также сорбционные методы концентрирования в сочетании с атомно-абсорбционным окончанием. Так, гидроксид магния, осаждаемый из морской воды электролизным подщелачиванием в катодной камере диафрагменного электролизера, использован в качестве концентратора Cu, Zn, Ni, Fe, Co, Pb, Mn и Au. Степень концентрирования достигает 10^2-10^3 [72]. В работе [73] волокнистый хелатообразующий сорбент Полиоргс УП М применен для концентрирования и атомно-абсорбционного определения кадмия в минеральных водах.

Для избирательного сорбционного концентрирования Cd и Pb в природных водах используют тиоэфир, при этом пределы обнаружения при непосредственном вводе полученных концентратов в графитовый тигельный атомизатор достигают 0,005 и 0,02 мкг/л для кадмия и свинца соответственно [74] . Для анализа природных вод используют также предварительное электроосаждение определяемых тяжелых металлов [75, 76].

Используя различные варианты устранения влияния основы, атомно-абсорбционный метод успешно применяют для определения Sb, As, Bi, Te, Tl, V в сточных водах [77] ; Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb в атмосферных осадках [78,79]; Pb - в пищевых продуктах [80-83] и красках [84] ; Cd, Co, Ni, Pb - в биологических материалах [85]; Al и Zn - в крови [86,87]; Cu, Ni, Pb и Zn - в мясных продуктах и молоке [88,89]; Sn - в морских организмах [90].

Использование перечисленных выше приемов концентрирования позволяет определить тяжелые металлы на уровне 10^{-4}-10^{-8}% в пламенном варианте и на уровне 10^{-6}-10^{-10}% с применением электротермической атомизации пробы.

2.1.2. Спектрофотометрические методы

Спектрофотометрические методы определения ртути. Обзор спектрофотометрических методов определения ртути в природных объектах имеется в [3,4]. Одним из наиболее распространенных методов при определении ртути до появления атомно-абсорбционных и ядерно-физических методов был метод Айдиньян и Саукова [4]. Интересна современная модификация этого метода: ртуть восстанавливают раствором $SnCl_2$ и с током воздуха транспортируют на фильтр, пропитанный раствором сульфата меди и йодида калия. На фильтре образуется окрашенный осадок соединения $CuHgJ_3$, интенсивность окраски которого сравнивают со стандартной шкалой. Метод применен в экспедиционных условиях для определения ртути в морской воде. Предел обнаружения 0,25-0,5 мкг/л [91]. Из органических реагентов для определения ртути пользуются, как правило, серо- и азотсодержащими комплексообразующими веществами: дитизоном, диэтилдитиокарбаматом [92,93] и др., а также органическими красителями, образующими с галогенидными и роданидными комплек-

сами ртути сложные ассоциаты: реагенты трифенилметанового, цианинового и антипиринового ряда и др.

Показано, что ионная ртуть экстрагируется из кислых водных растворов растворами дитизона в хлороформе в виде окрашенных комплексных соединений дитизоната ртути состава $Hg(HDz)_2$. На этой основе разработан экстракционно-фотометрический метод, обеспечивающий предел обнаружения ртути - 2,5 мкг/л.

Для морских вод дитизоновый метод был доработан Хосохарой с сотрудниками [40], которые указали на необходимость предварительного разрушения комплексных соединений ртути с органическими веществами. Важность предварительного окисления ртутьорганических веществ перед экстракционно-фотометрическим определением ртути с дитизоном отмечена также в работе [94].

Экстракция ртути растворами диэтилдитиокарбаматом натрия в хлороформе рекомендована для колориметрического определения ртути в морских водах, взвесях, грунтах и др. Предел обнаружения ртути 0,01 мкг/мл в пробе. Для анализа используют 0,5 л пробы воды после фильтрации её через фильтр с размером пор 0,45 мкм [93].

В работе [95] показано, что при сорбции ртути на открытоячеистой полиуретановой пене, обработанной 40%-ным раствором диэтилдитиокарбамата диэтиламмония в хлороформе диэтилдитиокарбамат извлекает ионную ртуть, фенилртуть и метилртуть.

Из органических красителей, образующих с галогенидами и роданидами ртути ассоциаты, для фотометрического определения ртути в водах применен кристаллический фиолетовый [96,97], астрафлоксин ФФ [98], а также 1,10-фенантролин-бенгальский розовый Б [99], 6-метокси-3метилбензтиазол-азо-4 N-метилдифениламин [100], тиотеноилтрифторацетон [101] и тиобензоилацетон [102]. В качестве экстрагентов во всех упомянутых работах использован бензол. Экстракцию производят из сернокислых сред с различной кислотностью. В сточных водах содово-хлорных предприятий предложены экстракционно-фотометрические методы, основанные на образовании окрашенных комплексных соединений с кадионом А, диазоаминобензолом (экстракты - бензол, толуол и ксилол) и n, n'-динитродиазоаминобензолом (экстрагент нитробензол) [103]. Диапазон определяемых концентраций 0,5-4 мкг/мл

Для спектрофотометрического определения ртути в природных водах предложен реагент 2-5 проб-2-пиридилазо-5-диэтиламинофенол; при λ = 565 нм и рН 8-10, оптимальный интервал для определения ртути 0,02-1,0 мкг/мл [102].

В работе 104 предложен новый спектрофотометрический метод определения ртути п-фенолазо-3-аминороданином. Реакция протекает в 12 М H_3PO_4 и 9 М H_2SO_4, $\varepsilon \sim 2{,}0 \cdot 10^4$. Определению не мешают цветные и тяжелые металлы, наиболее часто сопутствующие ртути в природных и промышленных объектах. Градуировочный график линеен в интервале концентраций ртути 20-200 мкг в 25 мл объема.

Сероазотсодержащие аналоги дибензо-15краун-5 предложены как экстрагенты для избирательного выделения ртути при разработке экстракционноспектрофотометрического метода определения ртути непосредственно в экстракте [105]. Предел обнаружения 0,04 мкг/мл. Методика может быть применена для определения ртути в природных водах низкосолевого состава.

Спектрофотометрические методы определения ртути были разработаны для анализа природных объектов в основном в 60е годы, когда этот метод был одним из наиболее распространенных. В последнее десятилетие их удельный вес значительно уменьшился в связи с широким применением других физико-химических методов, обеспечивающих более низкие пределы обнаружения. Однако простота и доступность аппаратуры позволяет применять этот метод, особенно лучшие его варианты [96,97], для анализа сточных вод, а также природных объектов с высоким содержанием ртути.

- Спектрофотометрические методы определения тяжелых металлов. Спектрофотометрические методы определения тяжелых металлов основаны на применении описанных в п. 1.2 данной главы экстрагентов, используемых в ЭАА [106-111]. При спектрофотометрическом определении металлов очень сильно влияние элементов основы, поэтому необходимо проводить предварительное её отделение. Это приводит к длительности определения и в совокупности с высокими пределами обнаружения делает данный метод малопригодным для анализа объектов окружающей среды по сравнению с методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Исключение в данном случае составляет только мышьяк.

Мышьяк относится к разряду плохо определяемых методом атомной абсорбции металлов. Резонансная линия мышьяка / 193,7 нм/ расположена в вакуумном ультрафиолете, поэтому основные затруднения при его определении связаны с недостаточной интенсивностью ламп с полым катодом, с повышением собственного поглощения газовой фазы печи (или пламени), с большими потерями света и значительными величинами неселективной абсорбции. Даже при использовании лучших моделей атомно-абсорбционных спектрофотометров ведущих мировых фирм при анализе чистых водных растворов воспроизводимость определения характеристической концентрации мышьяка для пламенного варианта (0,8 мкг/мл) составляет 20-30%. При других вариантах атомизации (гидридный метод, электротермическая атомизация) чувствительность определения мышьяка повышается на 2-3 порядка, но при этом ещё более ухудшается воспроизводимость определения и наблюдается сильное влияние со стороны основы при анализе различного рода проб [54].

В то же время широко используемый на практике спектрофотометрический метод определения мышьяка, основанный на измерении интенсивности окраски мышьяковомолибденовой гетерополикислоты в бутанольном экстракте, имеет перед атомно-абсорбционным методом ряд преимуществ. Он прост в исполнении, имеет удовлетворительную воспроизводимость в интервале рабочих концентраций (6-12%) и хорошую чувствительность ($\mathcal{E} = 3 \cdot 10^4$) при измерении поглощения света с длиной волны 800 нм, а главное - отсутствует влияние большинства сопутствующих элементов пробы (необходимо отделять лишь Si и P, которые также образуют окрашенные комплексы с молибденовой гетерополикислотой) [110]. При использовании экстракционного концентрирования бутанолом можно определять мышьяк в водах на уровне 5 мкг/л.

2.1.3. Атомно-флуоресцентные методы

Атомно-флуоресцентный метод находит в последнее время все возрастающее применение. Метод хорошо изучен и представлен в литературе рядом обзорных работ [112-114]. Ртуть этим методом определяют. в основном, в природных водах [115-117] и воздухе [118] . Чувствительность метода недостаточна для прямого определения Hg в объектах окружающей среды. Поэтому используются те же способы концентрирования, как и при определении непла-

менным атомно-абсорбционным методом [115,118,119]. При этом предел обнаружения составляет $7 \cdot 10^{-7}$-$1,6 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл ртути в зависимости от способа концентрирования. Для возбуждения атомной флуоресценции также используют рентгеновское облучение паров ртути в атмосфере аргона с примесью азота [120]. Метод применен для определения ртути в воде [121, 122], воздухе [123], биологических материалах [112,122]. Предел обнаружения составляет $0,8 \cdot 10^{-9}$ част. на млрд.

Для группового атомно-флуоресцентного определения тяжелых металлов (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te) в углях, золах, почвах, природных и сточных водах использована их способность образовывать летучие гидриды [124]. Гидриды отделяются от сопутствующих элементов, газохроматографически разделяются, концентрируются, а затем подаются в атомизатор. Пределы обнаружения при использовании навески образца в 200 мг составляют $8 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-1}$ % [124].

2.1.4. Эмиссионно-спектральные методы

Метод эмиссионного спектрального определения основан на измерении излучения интенсивности спектральной линии 253,7 нм, получаемой при возбуждении атомов ртути в дуге постоянного тока [5]. Предел обнаружения сравнительно невелик и составляет 0,03% при использовании спектрографа ИСП-22.

Использование химико-спектрального метода определения ртути с предварительным экстракционным концентрированием её в виде дитизоната, наносимого на угольный порошок [5], позволяет снизить предел обнаружения ртути в водах до 1 мкг/л.

Относительное стандартное отклонение для интервала концентраций 10^{-3} - 10^{-1} мкг/мл составляет 18,5%. При определении ртути в воде путем осаждения её на сульфиде олова с последующим эмиссионным спектральным анализом сульфида предел обнаружения составляет 0,2 мкг Hg. Относительное стандартное отклонение при 5 параллельных определениях-26% [125]. Снижение предела обнаружения до $2 \cdot 10^{-1}$ мкг Hg может быть достигнуто при использовании железных и стальных электродов специальной конструкции, позволяющих проводить химико-термическое концентрирование [125,126]. Метод, в основном, используется для определения ртути в природных водах и биологических объектах [127].

Основным недостатком этого метода является низкая воспроизводимость (15-25%) и длительность анализа из-за использования фотографической регистрации.

Применение пламенно-эмиссионного метода позволило значительно снизить предел обнаружения ртути и время анализа. При определении ртути в воде и биологических объектах этим методом [128] её электролитически осаждали на медном керне, который нагревали в графитовом тигле плазменного генератора в токе аргона. Пары ртути, увлекаемые аргоном, поступали в плазму, образованную в кварцевом цилиндре.

Для контроля биологических объектов последнее время находят применение автоматические спектрофотометры с интегрирующим устройством [129], позволившие снизить предел обнаружения ртути спектральным методом. Образцы предварительно гомогенезируют и разлагают под давлением с помощью HNO_3 и HF . При определении ртути в воздухе необходимый объем его пропускают через ячейку с золотыми и серебряными кернами. Предел обнаружения ртути в биологических объектах составляет $1 \cdot 10^{-4}$ мкг, в осадочных отложениях $1 \cdot 10^{-2}$ мкг, калибровочный график прямолинеен до 1,7 мкг. Общая продолжительность анализа - 4 мин. Метод требует сложной аппаратуры.

Для определения ультрамикроследовых количеств ртути в воде использован метод эмиссионной спектроскопии с применением кольцевого разряда [130], позволяющий определять содержание ртути в чистой воде до $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/л, морской воде - 0,01-1 мкг/л. Метод требует тщательной и длительной подготовки пробы к анализу.

Химико-спектральный метод является многоэлементным методом анализа, и с этой точки зрения его применение для предварительного определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды является весьма перспективным. Применение атомно-эмиссионного спектрального анализа для объектов окружающей среды подробно изложено в работах [6,131-135].

Основные приемы пробоподготовки прямого спектрального метода - это прокаливание образцов в муфеле с последующим растиранием с графитовым порошком при анализе твердых образцов или выпаривание на угольном порошке жидких проб. Эти приемы пробоподготовки пригодны только для определения труднолетучих элементов.

Для определения легколетучих элементов и для снижения пределов обнаружения используют другие приемы концентрирования и пробоподготовки. Так, для определения 18 элементов в морской воде используется предварительное их концентрирование на метатитановой кислоте [136]. При этом пределы обнаружения составляют $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-8}$%. Коэффициент обогащения (к) равен $1 \cdot 10^{4}$. Эмиссионно-спектральный метод применен для определения 11 металлов в осадочных породах с пределом обнаружения $2 \cdot 10^{-4}$ - 0,4% [137], а также почвы и объектах биосферы [138,139].

Низкая чувствительность и неудовлетворительная воспроизводимость (10-30%) прямого спектрального метода и трудоемкость химико-спектрального метода ограничивают возможность применения этих методов для определения примесного состава природных объектов. Однако многоэлементность, доступность и простота аппаратуры делают этот метод незаменимым для получения предварительных данных о химическом составе анализируемых образцов.

2.2. Хроматографические методы

Хроматография - это процесс разделения, в котором данное соединение распределяется между подвижной фазой (жидкой или газовой) и неподвижной фазой (твердой или жидкой). На хроматографических принципах базируется большинство методов разделения, применяющихся в анализе следовых количеств веществ [140].

В жидкостной хроматографии применяется подвижная фаза, чаще всего это обычно применяемые органические растворители. Неподвижная фаза может быть либо твердым адсорбентом (оксид алюминия или силикагель в колоночной или тонкослойной хроматографии), либо неподвижной жидкостью, распределенной на поверхности твердого носителя (применяется в жидкостной хроматографии высокого давления). Примером жидкостной хроматографии может служить тонкослойная хроматография [141].

Газовая хроматография полезна при изучении относительно летучих и термически устойчивых веществ. В этом методе подвижная фаза является газообразной (обычно для этой цели применяется гелий, реже - азот), а неподвижная фаза представляет собой жидкость. Жидкая фаза равномерно распределена на поверхности твердого носителя, например, измельченного кирпича [142].

2.2.1. Газовая хроматография

В настоящее время различные варианты метода газовой хроматографии успешно применяются для определения около 100 элементов периодической системы.

Развитие получила техника газохроматографического определения примесей неорганических веществ, достигнуты существенные успехи в области реакционной газовой хроматографии и детектирования очень низких концентраций газообразных и летучих неорганических соединений [143,144]. Газовая хроматография позволяет определять изотопы и неорганические низкокипящие газы, анализировать гидриды, галогениды и оксиды металлов, металлоорганические и другие соединения металлов в виде летучих хелатов с органическими лигандами [144-153]. Газовая хроматография занимает видное место в руководствах по анализу природных и сточных вод [154-156]. Известны обзоры, которые посвящены специально применению газовой хроматографии для анализа природных и сточных вод [157-161].

Концентрирование

Несмотря на существование большого числа чувствительных хроматографических детекторов, прямое определение часто не позволяет достичь необходимого предела обнаружения примесей неорганических веществ, особенно при анализе загрязнений окружающей среды [143,145,151,162,163], когда границы определяемых содержаний составляют 10^{-4}-10^{-8}%. В этом случае прибегают к предварительному концентрированию примесей из жидких и газообразных сред, техника которого применительно к летучим неорганическим соединениям сводится к криогенному обогащению пробы, экстракции примесей растворителями и улавливанию примесей на твердых сорбентах с развитой поверхностью [143,145,149,151, 163,164].

Для выделения примесей из воды (природной, сточной, технической и др.) и их концентрирования прибегают к экстракции, вымораживанию примесей или выдуванию их из раствора с последующим концентрированием в ловушке с сорбентом или с использованием приемов тонкослойной хроматографии [151,160,165]. К наиболее эффективным методам концентрирования примесей из воды относятся фронтальная жидкостная хроматография, адсорбция примесей на угле, силикагеле или полимерных сорбентах (полимерных

смолах), жидкостно-жидкостная экстракция [160] или хромадистилляция [166,167], основанная на многократной конденсации и испарении в колонке с инертным наполнителем, происходящих при движении жидкости вдоль слоя сорбента, например, при создании температурного ингредиента [167].

Методы улавливания газов, паров и твердых частиц различных соединений Hg, As и Se, образующихся при газификации каменного угля, описаны в работах [168,169]. Твердые частицы ртути, мышьяка и селена и их алкильных производных собирают на тефлоновые фильтры, а пары и газообразный арсин и селеноводород концентрируют в трубке с активным углем, импрегнированным KJ [169]. Сконцентрированные примеси после термодесорбции определяют на колонке с силиконовой неподвижной фазой и атомно-абсорбционным спектрофотометром в качестве детектора [170].

Разработаны простые способы извлечения ртути и её соединений из воздуха, природных вод, донных отложений и биоматериалов [171]. При анализе загрязненного ртутью воздуха хорошо зарекомендовала себя серия коллекторов: фильтр из стекловолокна для улавливания твердых частиц; первая ловушка с 3% SE-30 на обработанном парами HCl хромосорбе W, которая удаляет из воздуха хлориды ртути; вторая ловушка с хромосорбом, обработанным водным раствором щелочи, которая удаляет соли метилртути (II); третья трубка с посеребренными стеклянными шариками для поглощения паров ртути и последняя - для концентрирования диметилртути на покрытых серебром и платиной стеклянных шариках [162, 169, 171]. Ловушка с серебрянным волокном более полно улавливает пары ртути, чем серебряная проволока, фольга или металлическая сетка в интервале концентраций от 10-15 нг/м^3 до 10 мг/м^3 при скорости аспирирования 100 мл/мин. Сорбционная емкость такого концентратора составляет 3-4 мкг ртути на 1 г серебра. Пары ртути извлекают из ловушки термосорбцией при 400°С в течение 30 сек. Ещё более эффективная ловушка с активным углем, которая на 97-99% улавливает пары ртути и её соединения при скорости аспирирования воздуха 200-1000 мл/мин [169,171]. При этом проба хранится без изменения до анализа в течение не менее 120 дней. При скорости потока 200 мл/мин ртуть эффективно улавливают в концентрации 6-180 нг/л, однако ловушка с

серебром более устойчива в работе, чем трубки с активным углем.

Все чаще прибегают к методу газовой хроматографии для определения следовых количеств металлов в виде летучих комплексных соединений в самых различных объектах. Этим способом определяют металлы в полимерах, сырой нефти, реактивном топливе, сплавах, оксидах, биологических объектах, морских донных осадках, метеоритах, лунных породах, чае, жирах, отработанных газах автомобилей и т.д. [172-175]. Из воздуха и газообразных сред аэрозоль и твердые частицы металлов извлекают с помощью фильтров (поливинилхлорид, тефлон, метиловые эфиры целлюлозы и др.) из тонковолокнистых полимеров или ультратонкого стекловолокна, а потом переводят сконцентрированные примеси в раствор обработкой сильными неорганическими кислотами с последующим добавлением лигандов для получения летучих хелатов [145].

При определении металлов в жидких пробах их выделяют из раствора и концентрируют с помощью таких органических экстрагентов, как трифторацетилацетон (ТФА), трифтормонотиоацетилацетон, фторпроизводные диэтилдитиокарбаминовых кислот и др. [172,174]. Превращение металлов в летучие хелаты на основе фторированных лигандов и применение электронно-захватного детектора (ЭЗД) дает возможность определить очень низкие содержания металлов. После экстракции металлов (Hg, Cr, Zn, Cd, Pb, Sb, Bi, Ni, Te, Fe, Pd, Pt, Rh, Se, Co) в виде бис-(трифторэтил)дитиокарбоминатов из 100-1000 мл воды можно определить их в концентрации 10^{-7}% [173].

Капиллярная хроматография

Проблема газохроматографического разделения примесей неорганических соединений не стояла так остро, поэтому при определении неорганических веществ редко использовали эффективные хроматографические системы, например, капиллярные колонки (КК) [145,176]. Однако за последние 5 лет использование КК в неорганическом анализе значительно расширилось в связи с анализом сложных композиций загрязнений различной природы в объектах окружающей среды, включая воздух, воду, почву, морские донные осадки, сельскохозяйственные продукты и др. [177,178,179]. Кроме того, КК повысили эффективность исследования многочисленных производных неустойчивых и реакционноспособных неоргани-

ческих соединений, применяемых для их количественного определения [180,181], и оказались эффективными для разделения смесей летучих хелатов металлов и их изомеров [172,174,175].

Стеклянные КК [182-184] и КК из плавленного кремнезема [173] позволили разделить и определить микропримеси Zn, Cu, Ni в виде хелатов-бис(трифторэтил)дитиокарбаминатов [182], сложную смесь хелатных комплексов Ni, Pd, Cu, Zn, Co, Hg, Pb, Se (все элементы в степени окисления 2) с дипропил- и диизобутилдитиокарбаминовыми кислотами [184], а также трех- и четырехвалентные металлы (Ga, Al, Rh) и Si в виде комплексов с силицированными алкилзамещенными порфиринами [183]. Хелаты Cr, Zn, Ga, Pb, Sb, Bi, Ni, Co, In, Tl, Fe, Hg, Pd, Pt, Rh и Si с бис(трифторэтил)дитиокарбаминовыми кислотами лучше всего разделяются на КК из кварца с SF-54 [173]. Использование пламенно-ионизационного детектора (ПИД) позволяет детектировать около 0,6 нг металла, а с помощью ЭЗД можно обнаружить пикограммовые количества.

2.2.2. Реакционная газовая хроматография

Широкое использование приемов и техники реакционной газовой хроматографии (РГХ) - наиболее характерная черта развития хроматографического анализа неорганических соединений в последние годы. Превращение исследуемых примесей в соответствующие (обычно органические) производные, которые сейчас широко практикуются в аналитической химии вообще [180,181], позволяет избежать многих трудностей анализа реакционноспособных и неустойчивых неорганических веществ, улучшить большинство аналитических характеристик метода и сделать возможным газохроматографическое определение целого ряда соединений, не поддающихся анализу другими методами [185,186].

Летучие хелаты являются традиционной формой РГХ-определения ультраследовых количеств металлов [144-146,162,187], и это аналитическое направление продолжает успешно развиваться [188, 189]. К настоящему времени синтезированы летучие соединения почти всех элементов периодической системы. На примере известных методик газохроматографического определения Hg, Be, Al, Cr, V, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, Mn, Pd и других металлов видно,

что газовая хроматография по чувствительности и точности уже способна конкурировать с такими традиционными методами определения металлов, как спектральные, нейтронно-активационный и масс-спектрометрический [146,172,174].

Перспективным вариантом РГХ-определения неорганических веществ является реакционно-сорбционное концентрирование (РСК) примесей, которые используют для определения низких содержаний анализируемых примесей в разбавленных средах (вода, воздух, газы и т.д.), Метод РСК заключается в предварительном (в процессе отбора пробы) поглощении мешающих анализу примесей форколонкой-реактором с сорбентами и химическими реагентами и селективном концентрировании в ловушке с твердым сорбентом основных (целевых) компонентов анализируемой смеси [145,186].

Метод РСК позволяет не только избавиться от мешающего влияния сопутствующих примесей и значительно повысить селективность определения главных соединений пробы, но и существенно облегчает и делает более надежной последующую газохроматографическую идентификацию разделенных веществ [190]. Основам РСК посвящена глава в монографии [145] и обзор [186].

Газовая хроматография является одним из основных методов определения неорганических веществ при использовании реакционной газовой экстракции [191]. Если определяемый элемент, содержащийся в твердой или жидкой пробе, переводят в газовую фазу в результате химической реакции, то основанный на этом явлении метод называют реакционной газовой экстракцией (РГЭ) [191,193]. Метод РГЭ включает перевод определяемых элементов в газообразные соединения (галогениды, оксиды, гидриды и др.) и последующее их определение методами газовой хроматографии, ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии, атомной абсорбции и др. [191,193, 194] . Особенно перспективен метод РГЭ, основанный на газохроматографическом определении элементов в виде летучих галогенидов. Этот метод развивается в двух направлениях - поиска эффективных галогенирующих агентов и оптимальных условий превращения определяемого элемента в газ, а также выбор рационального аналитического окончания [193].

Методом газовой хроматографии определяли неорганические [171] и органические соединения ртути [171,195] в морской воде.

природных водах, донных отложениях и биоматериалах [171]. Традиционным методом определения селена в воде является превращение его в пиазселенол действием 4-нитро-о-фенилендиамина [196, 197], а для обнаружения в воде низких концентрация свинцорганических соединений их превращают в дитиокарбаминатные комплексы и анализируют последние с применением в качестве детектора атомно-абсорбционного спектрометра [198]. Разработан газохроматографический метод определения летучих токсичных органических соединений ртути [199]. Ртутьорганические соединения (диметил-, диэтил-, дипропил- и дибутилртуть) определили в речной воде на колонке 1,8 м х 2 мм, неподвижная фаза (НФ) - силикон ДС - 200 (5%); твердый носитель (ТН) - газ хром Q ; газ - носитель - азот, программирование температуры от 70 до 180°С, с ЭЗД [200] . В озерной воде ртутьорганические соединения определяют на колонке 1,8 х 6 мм; неподвижная фаза - диэтиленгликольсукцинат (5%); твердый носитель - хромосорб W ; температура 130°С с ЭЗД [201].

2.2.3. Жидкостная хроматография

Был разработан метод экстракционно-радиохроматографического определения ртути, кадмия и свинца меченным тритием дипропилдитиофосфатом натрия [202]. Авторами разработан метод получения диалкилдитиофосфатов, меченных тритием [203] и синтезированы ^{3}H-дипропилдитиофосфат натрия и ^{3}H-диоктилдитиофосфат никеля с высокими молярными радиоактивностями. Комплексы металлов с этими реагентами обладают хорошими хроматографическими свойствами [204]. Для разделения элементов в виде дитиофосфатов методом жидкостной адсорбционной тонкослойной хроматографии на силикагеле пригодны реагенты с алкильными заместителями, содержащими 3-5 атомов углерода. Ртуть, кадмий и свинец можно экстрагировать при концентрации дипропилдитиофосфата выше $5 \cdot 10^{-4}$ М. Ртуть и кадмий можно извлекать количественно в широком диапазоне рН (1--7) из сред, содержащих 0,3 М NaCl.

Прямое спектрофотометрическое определение Hg, Cd и Pb в экстрактах на уровне 10^{-6}-10^{-5} М в виде дитиофосфатов затруднительно из-за невысоких молярных коэффициентов погашения этих комплексов. По достигнутым пределам обнаружения метод находится на уровне атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с использова-

нием пламенных атомизаторов, однако он требует в 10-100 раз меньшие пробы (абсолютный предел обнаружения намного ниже, достаточно для анализа иметь пробу объемом 50-300 мкл). По этому показателю метод уступает нейтронно-активационному анализу (при определении Pb и Hg), ААС с непламенными атомизаторами и некоторым другим методом. К достоинству метода следует отнести одновременное определение трех элементов, что стало возможным благодаря сочетанию экстракционного концентрирования и хроматографического разделения комплексов. Предел обнаружения при этом методе 0,2 мкг/мл.

Методом жидкостной хроматографии с ААС в качестве детектора с высокой чувствительностью и при отсутствии матричных эффектов определяют ртутьорганические и ртутьнеорганические соединения в объектах окружающей среды [205].

2.2.4. Тонкослойная хроматография

Для систематического контроля химического состава природных технологических и сточных вод с целью охраны окружающей среды от загрязнения используется большой арсенал современных аналитических методов. В некоторых случаях в связи с низкими уровнями предельно допустимых концентраций (ПДК) токсичных металлов в водах требуется их предварительное концентрирование. Введение в схему анализа этого этапа усложняет и удлиняет методику, что недопустимо при проведении экспрессных тестовых определеиий, например, при контроле состава сбросных вод в ходе технологического процесса, в аварийных ситуациях и т.п. Поэтому важно иметь экспрессные, пусть даже менее чувствительные и точные методики, пригодные для быстрого определения вредных компонентов на уровне нескольких ПДК.

Такую задачу можно решить с использованием тонкослойной хроматографии (ТСХ)-метода, не требующего сложной аппаратуры и при сочетании с различными способами детектирования зон на хроматограммах, пригодного для использования в полевых и заводских условиях, особенно для серийных анализов однотипных по составу проб [206,207]. Использованию ТСХ при анализе вод посвящено много работ, обобщенных в обзорах [208,209] и монографии [210]. Известен метод определения ртути в биоте (мясе, рыбе) с помощью ТСХ [211]. Этот метод можно применять и для анализа воды. Все

описанные методики реализованы в классическом линейном варианте ТСХ, когда объем анализируемой пробы составляет несколько микролитров, что часто требует предварительного концентрирования микроэлементов тем или иным способом.

В настоящее время разработан простой и экспрессный метод анализа технологических и сточных вод на содержание суммы тяжелых металлов (Fe , Cu , Co , Ni) на уровне 5-10 ПДК с использованием ТСХ на фигурных пластинках. Метод включает образование окрашенных диэтилдитиокарбаминатов определяемых металлов непосредственно в тонком слое, их групповое концентрирование в ходе хроматографического процесса и последующее визуальное определение по интенсивности окраски хроматографических зон [212].

При сочетании двух методов - газовой и тонкослойной хроматографии - определяли метилртуть в биологических объектах: яйце, мясе, рыбе, печени, желчи с предварительной экстракцией метилртути бензолом [213-215].

2.2.5. Бумажная хроматография

Для разделения и обнаружения некоторых ртутьорганических соединений Бартлетт и Куртис [208] разработали метод с использованием бумажной хроматографии. Для нанесения на бумагу образец растворяли в диоксане и разделение вели смесью бутанола, этанола и аммиака. Ртуть проявляли раствором дитизона в хлороформе или водным раствором станнита натрия. Известен метод прямого определения ртути, в котором учитывается тот факт, что при термическом разложении ртутьорганических соединений образуются пары ртути [142].

Разработан метод определения Ag^{+}, Pb^{2+} и Cu^{2+} методом пиковой хроматографии на бумаге без предварительной её обработки [216]. При определении Ag^{+} для развития и проявлений хроматограммы рекомендованы 0,3%-ные растворы K_2CrO_4 или $K_3[Fe(CN)_6]$. В качестве подвижной фазы можно также использовать 0,3%-ный раствор $MnCl_2$ с последующим проявлением хроматограммы 0,1%ным раствором $NaOH$. При определении Pb^{2+} рекомендован 0,5%-ный раствор K_2CrO_4, а при определении Cu^{2+} - 0.5%-ный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$. Стандартное отклонение при определении Ag^{+} не превышает 1.86, при определении Pb^{2+} - 14.60 и при определении Cu^{2+} - 16,64 .

В последние годы для определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды широко начала применяться ионная хроматография. Подробный анализ и возможности этого метода даны в обзоре [217] .

2.3. Ядерно-физические методы

Для анализа загрязненности природных объектов ртутью и другими тяжелыми металлами весьма перспективны ядерно-физические методы: нейтронно-активационный (НАА) и радиоиндикаторные (радиоизотопные) методы.

2.3.1. Нейтронно-активационное определение ртути и тяжелых металлов в природных объектах

Для активационного определения ртути используют радиоизотопы ^{197}Hg (Т 1/2 = 65 ч) и ^{203}Hg(Т 1/2 = 46,6 суток), образующиеся по реакции (n, γ) при облучении потоком нейтронов проб воды в ядерных реакторах.

Как правило, при определении ртути применяется радиохимический вариант нейтронно-активационного метода. После облучения в реакторе проб воды объемом 5 мл в запаянных кварцевых ампулах потоком тепловых нейтронов пробу обрабатывают азотной кислотой и перексидом водорода для перевода всех определяемых металлов в высшую степень окисления, а затем нитраты переводят в хлориды обработкой концентрированной HCl. Анионные комплексы As , Cd (П), Co (П), Mo(П), Hg(П) и Zn (П) разделяют на смоле Даузкс 1-Х 8 и элюируют каждый из комплексов последовательно растворами хлористоводородной кислоты различной концентрации, затем водой, а также растворами азотной кислоты. Ртуть элюируется последней при промывании анионита 8М раствором HNO_3 и 4М по NH_4NO_3 [218].

Ионообменное концентрирование использовано для выделения ртути в работах [219,220]. Ртуть отделяют от сопутствующих Cd(П) и Zn (П) на колонке катионита КУ - 2, используя последовательное элюирование растворами HNO_3 различной концентрации [219].

Для ускоренного нейтронно-активационного определения ртути отработан вариант метода, в котором в реакторах облучают непосредственно анализируемые пробы вод, и после облучения ртуть

концентрируют в виде иодидного комплекса, который экстрагируют раствором трибутилфосфата в гексане. Радиоактивность изотопов ^{203}Hg и ^{197}Hg измеряют в экстракте по 8 пикам при 279 и 77 КЭВ соответственно [220]. Для отделения ртути из облученных проб вод используют метод дистилляции [221], а также комбинированные методы, сочетающие дистилляцию с последующим электроосаждением ртути на катоде из золотой фольги [222].

Для определения ртути с высокой чувствительностью используют её каталитические действия в реакциях окисления-восстановления и реакциях замещения. Описан кинетический метод определения ртути в объектах окружающей среды по каталитическому действию ртути (П) в реакции взаимодействия н-нитрозодифениламина с $K_4[Fe(CN)_6]$; предел обнаружения ртути $2 \cdot 10^{-8}$ М [223].

Определение ртути в твердых природных объектах инструментальным нейтронно-активационным методом проводится после 10-20 часового облучения в потоке нейтронов плотностью $1 \cdot 10^{12}$-$2 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$ $с^{-1}$ и выдержки 2-3 дней по аналитическому радиоизотопу Hg-203. В зависимости от природы объекта анализа достигаются пределы обнаружения - $4 \cdot 10^{-7}$-$1 \cdot 10^{-4}$% масс [224,225].

В работе [226] разработана методика инструментального определения 11 элементов (Se, Cr, Fe, Co, Zn, Sc, Rb, Ag, Sb, ... и Hg) в костной ткани активизацией нейтронами реактора. Для исследования использовали образцы костной ткани человека, высушенные до постоянной массы с помощью криогенного лиофилизатора, измеренные под прессом и гомогенезированные в агатовой ступке. Образцы помещали в пакетики из алюминиевой фольги, которые размещали в кварцевой ампуле. В качестве эталонов использовали синтетические биостандарты № 1, 2, 3, разработанные и изготовленные в ИФ АН Груз. ССР [227]. Запаянную кварцевую ампулу с пробами и эталонами в защитном контейнере из алюминия облучали в "мокром" канале реактора [228] при температуре 80°С в течение 84,5 ч., интегральный поток нейтронов составлял при этом $1,4 \cdot 10^{19}$ нейтр.$см^{-2}$. После 90÷100-дневной выдержки проводили измерение проб и эталонов в одинаковой геометрии на гамма-спектрометре. Идентификацию радиоизотопов проводили по энергии гамма-излучения. Количественное определение элементов проводили относительным способом, сопоставляя интенсивности аналитических фотопиков в спектрах проб и эталонов. Для ртути обнаружены

диапазоны концентраций $5 \cdot 10^{-6} - 7,6 \cdot 10^{-4}$% от массы сухой кости. Данный метод может быть использован для определения микроэлементного состава костной ткани в экспериментальных исследованиях.

Авторы [229] определяют в горных породах и минералах 24 элемента нейтронно-активационным методом из одной навески в диапазоне содержаний $1 \cdot 10^{-7}$ - 40%.

Нейтронно-активационный анализ обеспечивает низкий предел обнаружения микроэлементов в природных водах, но результаты сильно зависят от содержания сопутствующих элементов и макроэлементов (Na, Cl, Br и др.). Поэтому применяют предварительное концентрирование экстракцией, сорбцией, осаждением, соосаждением и др. [230]. Так, использовали в качестве матрицы при соосаждении большой группы р- и d-элементов из природных вод с гексаметиленаммонийгексаметилендитиокарбаминатом (ГМА - ГМДТК) [231] с последующим их нейтронно-активационным определением.

В результате исследований установлены оптимальные условия предварительного концентрирования Au, Ag, Co, Cr, Fe, Hg, Zn, Sb, Mo, V. Обращает внимание хорошее соосаждение ртути (II) во всем изученном интервале рН [232-234]. Полученные твердые концентраты компактны и выдерживают длительное хранение без изменения агрегатного состояния и химического состава, что очень важно в полевых и судовых условиях. Правильность результатов нейтронно-активационного определения микроэлементов подтверждена на примере анализа стандартных образцов. Данный метод использовали при нейтронно-активационном анализе воды центральной части Индийского океана.

Предложен способ концентрирования токсичных элементов кадмия и цинка в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов (в них содержится тяжелых металлов $\sim 10^{-7} - 10^{-5}$ г/л) осаждением 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-тионом (тиопирином) для последующего нейтронно-активационного определения [235]. Преимущество предлагаемого метода заключается в сокращении времени подготовки проб в 4-6 раз и предупреждении потерь исследуемых элементов, которые наблюдаются при концентрировании простым упариванием до сухого остатка [236].

При анализе уровней содержания растворимых форм ртути, кадмия, свинца, серебра, селена, сурьмы, висмута, меди, марганца, кобальта, железа, цинка, золота и ванадия в воде озера Сары-Челек

на различных глубинах [237] , в районе Берингова моря и на океанской станции "С" в Атлантическом океане [238] применяли нейтронно-активационный анализ концентратов, полученных в полевых условиях соосаждением металлов с 8,8^{I}-дихинолилдисульфидом.

С 1979 по 1981 гг. проводились исследования пространственного и временного распределения различных форм физиологически активных микроэлементов (Zn , Cd , Hg , Co , Ag , Cu) в водах Азовского, Черного и Эгейского морей с применением нейтронно-активационного анализа [239] . Для этого выполняли экстракционное концентрирование определяемых элементов в виде диэтилдитиокарбаминатов хлороформом при pH = 6...8. Этот способ дает возможность достигать значений коэффициента концентрирования, равных 10^6 [240,241]. Мониторинг микроэлементов осуществляли научно-исследовательские суда. Концентрация ртути, определенная методом НАА, в Азовском море составила: 0,34 мкг/л - в поверхностном слое; 0,55 мкг/л - в природном слое; в Черном море: 0,47 мкг/л в поверхностном слое; 0,21 мкг/л - на глубине (15-2033 м); в Эгейском море: 0,22 мкг/л - в поверхностном слое и 0,23 мкг/л на глубине (45 - 1215 м)

Однако нейтронно-активационный метод требует дорогостоящей аппаратуры, высококвалифицированного обслуживающего персонала, сложен в эксплуатации. В связи с этим определенный интерес представляет использование для целей мониторинга радиоизотопных методов анализа.

2.3.2. Радиоизотопные методы

Радиоиндикаторные (радиоизотопные) методы анализа позволяют решать такие задачи, как определение следовых количеств элементов в веществах высокой чистоты, мониторинг загрязнений окружающей среды при анализе состава атмосферных аэрозолей, выпадений, природных и сточных вод, почв, а также растительных и животных объектов. Радиоизотопные методы надежно гарантируют идентификацию определяемого элемента, обладают достаточно высокой чувствительностью и позволяют повысить правильность и воспроизводимость анализа. Кроме того, эти методы не требуют дорогостоящей аппаратуры, позволяют работать с низким уровнем радиоактивности, что делает их незаменимыми для использования в малых лабораториях, на научно-исследовательских судах, в условиях высокогорных станций, в экспедиционных и полевых условиях. Это особенно

важно при анализе водных проб, т.к. операции подготовки и хранения водных проб чреваты потерями и загрязнением их посторонними элементами.

При анализе загрязненности окружающей среды тяжелыми металлами концентрации определяемых элементов могут находиться в интервале от 10^{-3} до 10^{-8}%. Потенциальная же чувствительность данных методов может обеспечить предел обнаружения 10^{-6} - 10^{-8}%. Важным преимуществом рассматриваемых методов является то, что кроме задачи количественного анализа элементов, они, в сочетании с экстракцией, дают информацию о формах их нахождения, составе соединений, распределении элементов.

В настоящее время имеется большой круг радиоиндикаторных методов с большим диапазоном возможностей, которые позволяют выбрать тот или иной метод в зависимости от поставленных задач.

Это - методы изотопного разбавления (ИР) в обычном и субстехиометрическом вариантах, суб-, супер-эквивалентный вариант метода ИР /242/, метод изотопного обмена и метод радиактивных реагентов. Названные методы нашли применение в анализе объектов окружающей среды для определения токсичных элементов (Hg, Cd, As, Cu и т.д.) с пределом обнаружения 10^{-5} - 10^{-7} %.

М е т о д   с у б с т е х и о м е т р и ч е с к о г о   и з о т о п н о г о   р а з б а в л е н и я. Принцип субстехиометрии, предложенный в радиоаналитической химии, основан на применении аналитических реакций, протекающих количественно, но при недостатке реагента (или одного из реагирующих компонентов) относительно стехиометрически необходимого количества определяемого элемента. Теория субстехиометрического выделения хорошо разработана, особенно для экстракционных систем. Здесь немалая заслуга принадлежит советским ученым. Созданы новые направления в теории субстехиометрии - в ы т е с н и т е л ь н а я   с у б с т е х и о м е т р и я, основанная на обменных экстракционных реакциях (вытеснительные реакции все чаще стали использовать в радиоаналитических методах для увеличения чувствительности); р е а к ц и я   и з о т о п н о г о   о б м е н а, нашедшая применение при анализе объектов окружающей среды; р е д о к с - с у б с т е х и о м е т р и я - применение окислительно-восстановительных реакций в комплексе с соосаждением, экстракцией для определения следов элементов с различной степенью окисления.

Таким образом, в радиоаналитической химии появилось новое направление - субстехиометрический анализ, который позволяет по-новому рассматривать равновесие реакций (экстракционных, ионообменных и др.) в условиях высокого разбавления и недостатка реагента (изменения pH, состава соединений, кинетики), предлагает новые методы расчета констант экстракции и обмена, времени жизни комплексов и использует кинетический фактор для выбора реагента при субстехиометрическом выделении.

Для проведения анализа методом ИР к образцу добавляется известное количество определяемого компонента, меченное радиоактивным изотопом. Радиоактивность и химическое состояние добавленного вещества должны быть известны. После гомогенизации смеси и прохождения изотопного обмена выделяют часть изучаемого компонента любым способом и определяют её радиоактивность и массу.

Искомое количество вещества в анализируемой смеси определяется , как:

$$W_x = \left(\frac{A_0 \cdot W_1}{A_1 \cdot W_0} - 1\right) \cdot W$$

где W_0 - масса добавленного меченного вещества,

W_1 - количество вещества, выделенное из смеси после изотопного разбавления,

A_0 - радиоактивность добавленного вещества,

A_1 - радиоактивность выделенной части.

Радиоактивность вещества, отнесенная к его массе, дает величину удельной радиоактивности S_0 и S_1 :

$$S_0 = \frac{A_0}{W_0} \quad ; \qquad S_1 = \frac{A_1}{W_1}$$

поэтому $W_x = W\left(\frac{S_0}{S_1} - 1\right)$ - это основное уравнение метода ИР

При субстехиометрическом ИР не нужно определять удельную активность, а, следовательно, и массу выделенного соединения. Это позволяет увеличить чувствительность метода ИР до 10^{-5} - 10^{-7}% и проводить определение только по измерению активности выделенных препаратов. При этом повышается избирательность и экспрессность анализа. При субстехиометрическом ИР для расчета исходного содержания элементов в образце пользуются калибровочными

графиками зависимости активности от концентрации. В настоящее время известно около десяти субстехиометрических вариантов.

Методика, свободная от определения S_0 и S_1 была предложена в 1961 г. Ружечкой и Стары и приобрела известность как субстехиометрический метод. Авторы определили большое число элементов этим способом [243].

Метод состоит в следующем: к образцу, содержащему W_x исследуемого вещества, прибавляется известное количество меченного соединения того же вещества W_0. Создаются условия для изотопного обмена. Затем к растворам, анализируемому и меченному, добавляются равные (субстехиометрические относительно W_0) количества реагента, и прореагировавшая часть элемента различными способами отделяется от непрореагировавшей. Измеряются радиоактивности A_x и A_0 выделенных аликвотных частей и для расчета W_x используют уравнение:

$$W_x = W_0\left(\frac{S_0}{S_1} - 1\right) = W_0\left(\frac{A_0 \cdot W_{выд}}{A_x \cdot W_{выд}} - 1\right) = W_0\left(\frac{A_0}{A_x} - 1\right)$$

где $W_{выд.}$ - количество выделенного вещества, прореагировавшего с реагентом. При анализе это значение не определяют.

М е т о д   д в о й н о г о   и з о т о п н о г о   р а з б а в л е н и я   с   п р и м е н е н и е м   и з о т о п о в   в ы с о к о й   у д е л ь н о й   р а д и о а к т и в н о с т и. Определяемое количество элемента X находят в этом варианте методом субстехиометрического ИР:

$$X = \frac{A_2 Y_2 - A_1 Y_1}{A_1 - A_2}$$

где A_I и A_2 - интенсивности счета проб, выделенных из анализируемого раствора, содержащего (Y_1 + X) (Y_2 + X) определяемого элемента, Y_1 и Y_2 известные нерадиоактивные добавки элемента.

В этом методе в обе равные порции раствора вводят равные количества радиоизотопа определяемого элемента высокой удельной радиоактивности ("без носителя"). Особенность данного метода заключается в том, что субстехиометрическое количество реагента находят, проводя экстракционное титрование с радиоактивным индикатором в условиях проведения субстехиометрического выделения образцов. Количество реагента для субстехиометрического выделе-

ния находят из количества реагента, необходимого для достижения точки эквивалентности.

Субстехиометрическое выделение экспериментально изучают следующими способами:

1. Устанавливают оптимальное значение pH для серии растворов, содержащих известные увеличивающиеся количества определяемого элемента, меченного одинаковыми количествами радиоизотопа; если необходимо , добавляют буфер или маскирующий агент, затем добавляют равные субстехиометрические количества реагента и производят выделение подходящим методом. При этом должна получаться определенная зависимость, выражаемая кривой с плато, на котором будут получаться воспроизводимые результаты. Воспроизводимость зависит от pH раствора и от концентрации реагента: чем меньше концентрация, тем выше pH и тем меньше область воспроизводимого субстехиометрического выделения.

2. К каждому из серии растворов, содержащих известные возрастающие количества радиоизотопа исследуемого элемента, добавляют равные количества неактивного элемента и,после достижения полного изотопного обмена, установления определенного pH раствора одновременно проводят субстехиометрическое выделение элемента равными количествами реагента. Прямолинейная зависимость между возрастающим количеством выделяемого элемента и его активностью соответствует хорошей экспериментальной воспроизводимости. Это справедливо в том случае, если используют радиоизотоп без носителя или содержащий количество элемента, которым можно пренебречь.

Требования, предъявляемые к реагентам, применяющимся в субстехиометрических реакциях для определения следовых количеств элементов,следующие: 1) Реагенты должны быть устойчивы в разбавленных растворах; 2) Количественно расходоваться на образование комплексов; 3) Образовывать комплексы, легко отделяемые от избытка непрореагировавших металлов.

Чаще всего применяют хелатообразующие реагенты, одним из которых является 8-меркаптохинолин (тиооксин). Высокая устойчивость, малая растворимость в воде и хорошая в органических растворителях, интенсивная окраска комплексов, чувствительность к изменению pH - все это выдвигает тиооксин и ряд его производных в перспективные органические реагенты.

Изучены условия субстехиометрического выделения тяжелых ме-

таллов. Они включают: изучение зависимости степени экстракции комплексного соединения от количества введенного реагента при pH водной фазы, соответствующем максимальной экстракции в условиях избытка реагента. Время экстракции увеличивается при этом до 5 мин. и более. Полученные кривые радиометрического титрования показывают состав комплекса элемента с реагентом, и по ним можно предварительно оценить возможность субстехиометрического выделения элемента в виде комплекса с данным реагентом.

Авторами [244, 245] показано определение микроколичеств ртути, кадмия, меди, цинка, сурьмы, серебра, мышьяка и свинца субстехиометрическим ИР с тиооксином в качестве реагента. Ограничением данного определения может быть только отсутствие радиоизотопа, подходящего по ядерным характеристикам.

Метод субстехиометрического ИР наиболее точен и воспроизводим в случае анализа природных вод и других объектов, которые нужно подвергать предварительной обработке для перевода в раствор. При определении ртути регистрация γ-излучения радиоизотопа ртуть-203 производится на любой установке, регистрирующей γ-излучение. Метод ИР с субстехиометрическим выделением обладает рядом преимуществ перед другими методами определения следов ртути в водах. Вследствие летучести ртути и её соединений, концентрирование образцов как холодным, так и горячим упариванием не пригодно для последующего определения ртути. При анализе методом субстехиометрического ИР определение следов ртути проводится прямо в растворе образца. В качестве реагентов можно использовать 8-меркаптохинолин и его производные [244].

Авторы [237] определяли ртуть, медь, серебро и свинец в водах озера Сары-Челек, используя самый чувствительный вариант субстехиометрического ИР - прямое субстехиометрическое разбавление. Методом двойного ИР с применением изотопов без носителя было определено содержание кадмия, цинка, селена, ванадия, железа в водах этого озера. Определение проводилось в полевой лаборатории. Авторами проведена статистическая обработка первичных данных и рассчитаны коэффициенты парной корреляции для микроэлементов в поверхностном слое вод озера. Для элементов, имеющих высокие коэффициенты корреляции, составлены уравнения регрессии, позволяющие проводить оценку содержания каждого из элементов в поверхностных водах озера при известной концентрации другого элемента.

Наряду с использованием метода ИР был проведен также нейтронно-активационный анализ концентратов, полученных в полевых условиях путем соосаждения металлов с $8,8^{I}$ - дихинолилдисульфидом. Данные определений микроэлементов этими двумя методами коррелируются.

Для определения содержания ртути и цинка в районе Берингова моря и на океанской станции С в Атлантическом океане применяли метод ИР со субстехиометрическим выделением с 8-меркаптохинолином в качестве реагента [238], вариант по схеме многократного изотопного разбавления [246]. Для определения радиоактивности препаратов Hg-203 и Zn-65 применялась аппаратура геофизической лаборатории научно-исследовательского судна - I28-канальный анализатор (Аи-I28), датчик УСД-I, детектор излучения - монокристалл NaJ размером 40х40. Относительная радиоактивность находилась по площади фотопиков. В исследуемых районах концентрации Zn находятся в пределах I - I5 мкг/л, Hg - 0,0I - 0,I мкг/л. Полученные методом многократного ИР экспериментальные данные согласуются с результатами нейтронно-активационного и атомно-абсорбционного анализов береговой лаборатории и ранее опубликованными в литературе данными работ, в которых исследовались зоны Мирового океана, удаленные от источников антропогенного загрязнения [232-234, 247, 248].

В целях мониторинга применяли метод ИР со субстехиометрическим выделением элементов для определения ртути, цинка, кадмия и меди в костных тканях мелких млекопитающих и в растениях, отобранных в районе горного массива Уральского региона [249]. Для растительных образцов уровни содержания ртути найдены от 0,27 до 0,60 мкг/г сухого вещества; для мелких животных - от I,74 до 2,72 мкг/г сухого вещества. Результаты определений методом ИР согласуются с данными, полученными другими методами (нейтронно-активационным и атомно-абсорбционным).

Таким образом, метод ИР и его варианты применимы для определения содержания ряда токсичных элементов в воде, донных отложениях, в тканях растений и животных, т.е. в абиотических и биотических средах, обеспечивая предел обнаружения $I0^{-6}$ - $I0^{-8}$%.

2.4. Инверсионно-вольтамперометрические методы

Н.Ф. Захарчук

Для широкого внедрения того или иного физико-химического метода контроля примесного состава вод необходимо, чтобы метод обладал достаточно высокой чувствительностью и избирательностью был экономически оправданным и имел приборное обеспечение.Среди известных электрохимических методов ионометрия, инверсионная хронопотенциометрия, полярография и инверсионная вольтамперометрия в наибольшей мере отвечают названным требованиям.

В [250] обстоятельно рассмотрена литература, касающаяс применения ионометрии в анализе ионного состава природных и сточных вод, поэтому в данном обзоре мы не обсуждаем достоинства и недостатки этого метода. Возможности хронопотенциометрии достаточно полно освещены в [251-254] .

Для обоснованного ответа на вопрос, заслуживает ли полярография и вольтамперометрия широкого признания и внедрения в практику анализа природных объектов, Берзиер [255] сопоставил аналитические характеристики (селективность, экспрессность,пределы обнаружения) ряда используемых в настоящее время для этих целей методов: гравиметрия, поляриметрия, спектрофотометрия, спектрофлуориметрия, атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), масс-спектрометрия,ядерно-физические методы, современные методы - полярография и вольтамперометрия. По мнению автора [255] методы ААС, дифференциальной импульсной полярографии и инверсионной вольтамперометрии (ИВА) равноценны и значительно превосходят другие, а пределы обнаружения (ПрО) адсорбционной ИВА наиболее низкие. Отличительной особенностью полярографии и вольтамперометрии по сравнению с выше названными методами является возможность определения органических и металлорганических соединений, идентификация не только суммарной концентрации того или иного элемента, но и отдельных физико-химических форм существования его ионов в растворах. В обзоре [256] подробно описаны теоретические принципы применения методов полярографии и вольтамперометрии для контроля степени загрязнения окружающей среды неорганическими, органическими и металлорганическими соединениями, перспективы определения следовых количеств Cu, Cd, Ni, Zn, Mn, Pb, Tl, Ti, Cr, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, MoO_4^{2-} и VO_3^-, а также альдегидов, детергентов, азокрасителей, нитрозоаминов и

металлорганических соединений Hg, Sn, Pb, и As.

Анализируя возможности полярографии и вольтамперометрии при определении неорганических и органических веществ в природных водах, воздухе, почве, растениях и других объектах окружающей среды авторы [257] отмечают как достоинства, так и ограничения полярографии постоянного и переменного тока, осциллографической, квадратно-волновой импульсной и инверсионной вольтамперометрии, оценивают их ПрО. По их мнению, постоянно-токовая и импульсная полярографии характеризуются достаточно высокой чувствительностью и селективностью при определении Cu, Cd, Ni, Zn, Mn, NH_4^+ Sb, Pb, Tl и Cr. Анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВА) с ртутным, золотым, платиновым или стеклоуглеродным электродом позволяет определять пико- и нанограммовые количества Cu, Ni, Co, Pb, Zn, Cd, Se, Tl, As^{3+}, Hg в водах, почвах и биологических матрицах. Для определения микро- и нанограммовых количеств анионов (галогенидов, Se^{2-}, S^{2-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} и VO_3^-) используют катодную ИВА. Ещё ранее Люберт отметил [258], что современные методы полярографии и вольтамперометрии имеют практически одинаковые достоинства при определении следовых количеств токсичных металлов (Pb, Cd, Tl, Hg, As, Se) в воде, но использование полярографических методов частично связано с токсичностью ртути. Применение твердых электродов, в том числе ртутно-графитового или ртутно-пленочного в вольтамперометрии, в известной мере снимает это ограничение [259].

Нюрнберг [260] подробно обсуждает роль вольтамперометрических методов в химии следов металлов, находящихся в природных водах и атмосферных осадках. Под химией следов металлов предложено понимать совокупность процессов, связанных с попаданием следов металлов в воды рек, озер, морей и океанов, а также атмосферных осадков, включая и твердые частицы, например, пыли и аэрозоли. Корректность заключения о причине и степени загрязнения вод и осадков токсичными тяжелыми металлами целиком зависит от точности контроля состава рассматриваемых объектов. Наиболее перспективны для данных целей, по мнению автора [260], вольтамперометрические методы.

Особое место занимают инверсионные варианты вольтамперометрии из-за достаточно низких ПрО, высокой разрешающей способности и возможности надежного детектирования различных физико-химических форм нахождения следов металлов в природных и сточных

водах. В связи с этим подробно рассмотрены отдельные варианты инверсионных методов вольтамперометрического анализа, включая различные режимы поляризации индикаторного электрода. В работе оценены возможности адсорбционной вольтамперометрии - успешно развивающегося направления в электрохимическом анализе вод. Детально рассмотрены основные этапы пробоотбора и пробоподготовки, необходимые при следовом анализе природных и сточных вод, а также атмосферных осадков. Показаны наиболее перспективные направления дальнейшего развития вольтамперометрического анализа применительно к рассматриваемым объектам.

Преимущества анодной инверсионной вольтамперометрии (АИВА) в области анализа природных вод по сравнению с рядом современных методов обоснованы Голимовским и Сикорской [261]. Достигнуты более низкие, чем в методе ААС, пределы обнаружения и погрешности. Такие же аналитические характеристики ИВА по сравнению с ААС, нейтронно-активационным анализом (НАА) и атомно-флуоресцентным анализом достигнуты при определении Cu, Pb, Cd и Zn в океанической взвеси [262]. Результаты определения Cd, Pb и Cu в образцах морской воды [263] и Zn, Cd, Pb, Cu, а также Ti и Mn в растворительных материалах [264] методом АИВА и ААС хорошо согласуются. Получено соответствие с паспортными данными стандартных материалов сравнения [264]. Некоторые проблемы теории и практического использования АИВА при определении следовых количеств металлов в природных водах обсуждены в работе [265]. Кроме того, опубликован критический обзор [266] инверсионных электрохимических методов контроля загрязнений водных объектов, охвативший практически все работы, появившиеся в печати до 1984 года. Представлены данные, полученные при анализе воздуха, вод, почв и биологических материалов методами АИВА в постояннотоковом и дифференциальном импульсном вариантах 267 Наибольшее внимание при этом уделено обсуждению возможностей АИВА для определения физико-химических форм существования металлов в водах - "Speciation analysis".

На специальном совещании стран НАТО, посвященном биохимии морей, было представлено более десятка сообщений о биохимическом составе природных компонентов воды и взаимодействии токсичных металлов с содержащимися в воде компонентами органического происхождения и образовании при этом ещё более токсичных соединений. Например, Пиотрович и сотрудники [268] в результате об-

работки данных, полученных методом АИВА при анализе вод пяти точек Мексиканского залива в течение нескольких сезонов, показали, что фульво- и гуминовые кислоты, обнаруженные непосредственно в морских водах, взаимодействуют с кадмием, медью и цинком на уровне содержаний этих металлов (Zn , $Cd \geq$ 0,02 нмоль/кг и $Cu \geq$ 0,3 н моль/кг). В искусственных образцах при pH соответствующих вод фульвокислоты взаимодействуют с цинком, а кадмий и медь практически не вступают с ними в реакцию за время цикла превращения планктона и бактерий. Механизм взаимодействия ионов тяжелых металлов с гуминовыми кислотами отличается заметной сложностью. Проблема отбора, хранения и предварительной химической обработки для сохранения физико-химических форм в связи с этим является не менее важной, чем разработка методов их обнаружения [267-270] .

Нюрнберг и Валента [269] рассмотрели возможности и перспективы использования различных вариантов вольтамперометрии для выяснения химических форм нахождения микросодержаний тяжелых металлов в морских водах. Отмечается, что высокая селективность вольтамперометрии и простота выполнения определений в сочетании с высокой чувствительностью и точностью обусловливает широкое применение метода при исследовании процессов комплексообразования и ассоциации с участием 10^{-5}-10^{-9} моль/кг таких металлов, как Cd, Pb, Zn, Cu, Hg, что весьма важно с точки зрения экологических исследований и биохимии морских вод. Возможности различных вариантов вольтамперометрии проиллюстрированы рядом конкретных примеров . Высказаны соображения по дальнейшей модернизации вольтамперометрических методов применительно к изучению состояний металлов в морской воде.

В [270] показано, что тяжелые металлы (Pb, Cu, Cd, Zn , Hg и др.), оказывающие токсичное действие на человеческий организм, могут находиться в природных водах как в растворенном состоянии, так и входить в состав суспензированных в водах твердых частиц или адсорбироваться на них. Обсуждены причины перехода металлов из растворенных форм в состав частиц ила, песка, планктона, бактерий и влияние на этот процесс солевого состава проб, pH, содержания растворенного кислорода, количества и формы металлов и твердых частиц, реакции комплексообразования. Сформулированы основные требования к метрологическим характеристикам методов контроля содержаний и форм нахождения тяжелых металлов

в природных водах на базе предложенной основной схемы проведения анализа вод.

На основании большого материала сделан вывод, что по большинству показателей вольтамперометрические методы наиболее пригодны для решения поставленных перед аналитиками задач. Дана оценка возможностей этого метода для диагностических и кинетических исследований физико-химии растворов, приводятся формы и объемы информации, получаемой при использовании вольтамперометрических методов. Высказан ряд прогнозов по дальнейшему применению этих методов как средства идентификации форм нахождения тяжелых металлов в природных водах.

Нельсен и Лунд [271] разработали схему определения слабо и прочносвязанных *Cu*, *Pb* и *Cd* в растворенной и осажденной фракциях морской воды. Методом дифференциальной импульсной АИВА установлено, что основная часть свинца ($\leqslant$ 400 мкг/л) асоциирована с твердыми частицами и находится в осажденной фракции вод, тогда как кадмий ($\leqslant$ 0,058 мкг/л) присутствует только в растворенной форме. Медь занимает промежуточное положение, частично находясь в растворенной и ассоциированной формах.

Австрийский ученый-электроаналитик Флоренс [272, 273] много исследований посвятил разработке специальных физико-химических методик изучения токсичности тяжелых металлов по отношению к водной биоте. Для оценки токсичности этих металлов по отношению к водным организмам и для понимания переноса токсичных элементов в реках и эстуариях необходимо определение форм существования металлов в природных и сточных водах. Среди методов, применяемых для решения сформулированной здесь задачи, электрохимические методы анализа обладают рядом несомненных достоинств:
1) из-за высокой чувствительности позволяют проводить анализ природных вод с концентрацией металлов на уровне мкг/л и нг/л; 2) позволяют оптимизировать условия анализа таким образом, что только комплексы металлов с заданной скоростью диссоциации становятся электрохимически активными; 3) позволяют дифференцировать различные степени окисления металлов, например, $Fe(2+)/Fe(3+)$, $Cu(1+)/Cu(2+)$; $Tl(1+)/Tl(3+)$ и др. На примере меди показано влияние различных органических комплексующих агентов на токсичность меди по отношению к микроорганизмам в морской воде. На основании электрохимических данных предложена интерпретация наблюдаемых явлений.

С помощью метода АИВА изучено влияние катионных, анионных и нейтральных ПАВ и гуминовых веществ на высоты и потенциал пиков Cu, Pb и Cd при проведении анализа искусственных растворов, иммитирующих состав морских вод [274]. Рассмотрены возможности применения этого метода для изучения и количественной оценки форм существования свинца в поверхностных [275] и морских [276] водах. Метод ИВА с анодной (АИВА) и катодной регистрацией аналитических сигналов (КИВА) использованы для изучения взаимодействия различных металлов (Cu, Zn, Ni, Fe, U и др.) с органическими веществами в морской воде. Рассмотрена роль органических соединений, находящихся в речной и морской воде, в гео химических циклах металлов [277]. В [278] предложен вариант способа изучения физико-химических форм существования следовых количеств ионов металлов в природных водах, основанный на построении псевдополярограмм в виде зависимости тока инверсионного анодного пика от потенциала накопления элемента. По сдвигу потенциала полуволны псевдо-полярограммы рассчитаны состав и константа устойчивости нитратных и хлоридных комплексов цинка в растворах (I-x) М по $NaNO_3$ и xМ по $NaCl$.

С целью выбора оптимального варианта индикаторного электрода для исследования различных физико-химических форм существования ионов металлов в природных водах проведено [279] подробное исследование 4-х типов стационарных ртутных электродов: типа "висячая капля", вращающегося пленочного ртутного электрода, полученного осаждением ртути на стеклоуглеродную подложку в режимах предварительного осаждения и "in situ" и ртутного электрода, работающего в условиях вибрации ртутной пленки, так называемого "jet- stream" электрода. Электроды сравнивались по ряду основных показателей: достигаемой чувствительности и ПрО; разрешению аналитических сигналов и ширине пиков в дифференциальной импульсной АИВА; форме градуировочных графиков; воспроизведению ртутного электрода; времени, необходимому для равномерного распределения осажденного металла в ртути и др. Пример определения меди (П) ($3 \cdot 10^{-7}$ и $9 \cdot 10^{-8}$ М для электрода типа "висячая капля" и ртутно-пленочного соответственно) дает основание считать пленочный электрод с вибрационным перемешиванием ртути наиболее подходящей системой для решения сформулированной задачи, поскольку этот электрод имеет наивысшие показатели по большинству параметров.

Результаты определения следов металлов методами ИВА в исходных пробах вод дают информацию о концентрации лабильных электрохимически активных форм ионов. При использовании метода добавок эта информация может быть серьезно искажена в том случае, когда происходит комплексообразование электроноактивных частиц, включающих определяемые элементы [280] . Нельсон [281] показал, что в зависимости от лабильности и устойчивости образующихся физико-химических форм, например, Cu (2+), возможны различные механизмы процесса восстановления. Эти погрешности необходимо скомпенсировать с помощью корректных градуировочных графиков или устранением органических веществ.

Брайниной и сотрудниками [282] изучено влияние ряда органических веществ, моделирующих состав природных и сточных вод на результаты определения Cu, Pb и Cd методом АИВА с использованием графитового электрода. Полученные результаты показали, что при определении ионов металлов в водах необходимо предварительное разрушение органических веществ (особенно при определении Pb и Cu) с помощью УФ-облучения или электрохимической обработкой раствора. Для уменьшения величины холостого опыта в процессе пробоотбора и обработки проб при вольтамперометрическом определении ультра-следовых количеств Cd, Pb, Cu, Hg, Ni и C предложены [283,261] необходимые меры предосторожности. Рассмотрено использование контролируемой атмосферы, особочистых реактивов и посуды, правильных приемов отбора и хранения проб, их УФ-облучение и другие способы обработки для разрушения органических веществ , а также контроль чистоты электродов, применяемых при вольтамперометрии с предварительным накоплением. Исследование работы трех типов электродов [284] : вращающегося мембранного, покрытого ртутной пленкой, ртутно-капельного и ртутного пленочного показало, что при использовании мембранного ртутно-пленочного электрода для определения следовых ($8,9\cdot10^{-7}$ М) концентраций Cd(II) сорбция органических веществ сказывается в значительно меньшей мере, чем в тех же условиях при использовании двух последних электродов. Предложен способ [285] электрохимической генерации ртутно-графитового электрода (РГЭ) с периодическим растворением пленки ртути в разбавленной HNO_3 и восстановлением поверхности электрода водородом. Это решает проблему использования РГЭ в непрерывных вариантах ИВ-анализа.

С этой же целью рекомендуют использовать проточный электрод

[286]. Авторы работы [287] проверили несколько способов подготовки проб при анализе природных вод методом инверсионной вольтамперометрии на содержание Zn, Cd, Pb и Cu: сухое озоление с окислителями, УФ-облучением образцов без и с добавками различных веществ. Исследовано влияние количества окислителей, времени облучения, перемешивания, температуры на полноту и скорость разрушения органических веществ. Выявлены преимущества способа УФ-облучения с добавками муравьиной кислоты: сокращение времени анализа за счет совмещения двух операций - пробоподготовки и удаления кислорода; устранение баллонов со сжатым инертным газом; возможность создания системы непрерывного автоматического контроля качества поверхностных вод.

Для модификации и усовершенствования методик с целью применения их в автоматизированных вариантах измерений в работе 288 использовали сочетание известных приемов повышения чувствительности и снижения ПрО в методе ИВА: произвольный режим регистрации аналитического сигнала (нивелируется влияние остаточного тока) и высокая скорость линейной развертки потенциала (0,4 В $с^{-1}$). Анализ морских вод проводили на фоне самой воды, предварительно облученной. Предложен автоматический вольтамперометрический анализатор для одновременного определения токсичных металлов в воде [267,289]. Обоснована [290,291] целесообразность использования компьютеризированной электрохимической системы для АИВА-анализа морской воды. Одновременное определение величины $E_{1/2}$, высоты пика и его полуширины в дифференциальной импульсной и квадратно-волновой АИВА [290] и сравнение полученных данных со стандартом позволяет тщательно оценить характер электродного процесса и установить: 1) можно ли в данном случае применять метод градуировочного графика; 2) влияют ли на результаты анализа присутствующие в воде ПАВ и 3) применим ли метод стандартных добавок. Работа системы проверена на примере определения Cd в морской воде.

Автоматическое программирующее устройство к полярографу в дифференциальном импульсном режиме поляризации электрода в виде "сидячей" ртутной капли использовано для определения Cu (от 0,31 до 3,57 мкг/л), Cd (от 0,06 до 0,17 мкг/л); Zn (от 1,0 до 9,5 мкг/л) и Pb (от 0,68 до 3,1 мкг/л) в питьевых минеральных водах Италии [292]. Метод конкурентноспособен с ААС-анализом природных вод, промышленных стоков и биоматриц.

Расширен круг фоновых электролитов для метода ИВА с фотохимической дезактивацией кислорода [293]. При рН 2-4 рекомендуется муравьиная, винная, лимонная, молочная, малоновая кислоты; рН 6-7 - соли молочной, винной, лимонной кислот; рН I2-I4- соли молочной, винной, лимонной, глутаровой кислот. Разработана экспрессная методика одновременного определения Zn, Cd, Pb, Cu на фоне 0,5 М муравьиной кислоты, обладающая высокими метрологическими и экономическими показателями.

Ускоренная и простая по аппаратурному оформлению методика предложена для определения Zn, Cu, Pb, Mn и Fe в сточных водах комбинатов и обогатительных фабрик с использованием РГЭ [294]. Метод производной ИВА применен для определения в природных и сточных водах Cu, Pb и Cd [295]. Выбраны оптимальные условия минерализации пробы, концентрирования и определения Hg, As, Cu, Pb, Zn и Mn из одной порции природной воды с ПрО 10^{-7}--10^{-6} г/л 296,297 .Рабочими электродами в этом случае служат ртутно-пленочный при определении Cd, Pb, Cu, Zn и Mn, графитовый с Au- подложкой при определении As и графитовый с Cd--подложкой при определении Hg. Ртутно-пленочный электрод формируют на серебряном контакте по стандартной методике. Электроды для определения As и Hg готовят путем электролиза раствора Au(Ш) с концентрацией $1,2 \cdot 10^{-5}$ г/мл в течение 5 мин при $E_э$ = = -0,3 В в первом случае и раствора Hg(П) с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-5}$ г/мл в течение I5 мин при $E_э$ = -0,9 В - во втором. Процедура анализа сводится к следующему. Сначала определяют содержание ртути. Для этого к I00 мл анализируемой пробы добавляют 5 мл H_2SO_4(I:I), I мл 2% $KMnO_4$ и определение проводят после кипячения аликвотной части раствора в круглодонной колбе с обратным холодильником в течение I0 мин. Для определения остальных элементов к 2000 мл воды добавляют I мл HCl (I:I), раствор или его аликвотную часть упаривают при I00°С с 0,5 мл H_2SO_4 и I мл 30% H_2O_2 до появления белого дыма. После охлаждения к остатку добавляют 2,5 мл I0% HCl, несколько кристаллов $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и определяют As. Далее раствор в ячейке нейтрализуют и в нем определяют Cd, Pb, Cu, Mn и Zn. Содержание элементов находят методом добавок. Погрешность определения ≤ I0% относительных.

Для улучшения метрологических характеристик определения Cd, Pb и Cu в природных водах авторы [298] используют фотохими-

ческую подготовку проб. Cd (II) на уровне $8 \cdot 10^{-8}$ М определяют в моделирующих природную воду растворах с S_r = 0,097 на стационарном ртутном электроде [299]. Проведен анализ проб воды из экваториальных широт Тихого океана и донных осадков на содержание Cu, Pb, Cd и Zn на уровне концентраций 0,1-0,01 мкг/л и 0,1-0,01 мкг/л соответственно [300]. Разработан простой и быстрый способ определения следов Cu, Pb, Cd и Zn, связанных с суспензированными твердыми частицами ($\leq$ 1 мг в 50 мл) в водах бассейнов [301]. 50 мл пробы центрифугируют (3500 об/мин) в течение 20 мин в специальном автоклавном устройстве. После удаления фильтрата к осадку прибавляют 2 мл 9 М $HClO_4$, по 10 мкл 14 М HNO_3 и 28 М HF, нагревают на алюминиевой подставке при 150°С в течение 1 ч для полного разложения, охлаждают до комнатной температуры, удаляют крышку, выпаривают раствор при 100°С 30 мин, охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 300 мкл воды 0,06 моль/л по $HClO_4$. Предварительный электролиз проводят с ртутным электродом типа "висячая капля" 10 мин при -1:2 В (нас. к. э.) при перемешивании раствора током очищенного азота. По окончании электролиза спустя 20 с регистрируют дифференциальную импульсную вольтамперную кривую от -1,2 В до +0,2 В со скоростью сканирования потенциала 5 мВ/с (амплитуда импульса 50 мВ). $S_r \sim$ 0,05 (n = 5) при содержании металлов 100 нг. ПрО-0,2 нг для Cu и Pb, 0,1 нг для Cd и 1,0 нг для Zn.

Для определения в морской воде этих элементов в [302] использовали ртутно-пленочный электрод, а для устранения образования интерметаллических соединений, особенно мешающих определению цинка, в раствор добавляли Ga(3+). К 25 мл анализируемой воды, профильтрованной через мембрану (0,45 мкм), прибавляют 2 мл 2 М ацетатного буфера с рН 5.8, удаляют кислород током аргона в течение 10 мин и проводят накопление при -0,9 В (нас.к.э.) в течение 5 мин. Анодные пики регистрируют при -0,68, -0,54 и -0,35 В для Cd, Pb и Cu соответственно. Перед регистрацией следующей полярограммы электрод выдерживают при -0,1 В в течение 2мин. Определение Zn достигается добавлением в раствор 1,5 мкг Ga(3+), накопление проводят при -1,25 В в течение 2 мин. Перед регистрацией новой полярограммы электрод выдерживают при -0,05В в течение 5 мин, чтобы очистить его от образовавшегося при электролизе интерметаллида. Содержание элементов проводят по калибровочному графику. Авторы [302] в отличие от [274] пола-

гают, что буферный раствор с pH 5,8 более пригоден в качестве фона, чем просто анализируемая вода, но не приводят никаких данных о влиянии органического состава морской воды на результаты анализа.

На фоне 2 М $NaCl$ pH I методом дифференциальной импульсной АИВА с использованием стационарной ртутной капли кроме Zn, Cd, Pb, Cu определяют Sb и Bi в морской воде без предварительной пробоподготовки [303]. Амплитуда импульса 10-20 мВ, скорость сканирования потенциала 0,5-2 мВ/с.

Ртутно-стеклоуглеродный электрод использован для определения Cu, Pb и Cd в морской воде также без предварительной пробоподготовки [263]. Ячейку заполняют анализируемой водой, подкисленной до pH 2, прибавляют по 25 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М Hg (2+) на каждые 5 мл пробы (до конечной концентрации Hg (II) $1 \cdot 10^{-6}$), пропускают азот 15 мин, устанавливают потенциал -1,0 В на стеклоуглеродном электроде и проводят электролиз в течение 30 мин для получения пленки ртути толщиной ~ 100 нм. Затем снижают потенциал до -0,1В выдерживают электрод при этом потенциале ~ 40 с и проводят накопление Cd, Pb и Cu при -1,0 В течение 300 с (все значения потенциала отнесены к нас.к.э.). По окончании электролиза электрод выдерживают 30 с и регистрируют анодную вольтамперную кривую от -1,0 до -0,1 В со скоростью изменения потенциала 0,05 мВ/с.

Ртутно-графитовый электрод в методе АИВА применен для изучения возможности загрязнения проб морской воды кадмием, свинцом и медью при фильтрации и хранении [304]. Показано, что при фильтровании через неочищенную мембрану вначале наблюдается выщелачивание, но после попускания 1 л воды дальнейшее загрязнение сводится к минимуму. При хранении проб в тщательно очищенных полиэтиленовых бутылях при 4°С (pH сохраняли равным исходному значению при отборе, т.е. не консервировали) загрязнения свинцом и медью не наблюдалось в течение 3-х месяцев, кадмием - пяти месяцев. Потери свинца и меди при хранении становятся ощутимыми через пять месяцев после отбора пробы. Воспроизводимость результатов (P = 0,95) составляет 8-10%, 3-8% и 5-6% при концентрации Cd (II) - 0,06 мкг/мл, Pb - 2,5 мкг/мл и Cu - 6,0 мкг/мл соответственно.

Для определения меди в приарктических водах Берингового моря и берегов Аляски применен метод дифференциальной импульсной

анодной инверсионной вольтамперометрии (ДИАИВА) с вращающимся стеклоуглеродным электродом (Су-Э) и Су-Э, покрытом ртутью в режиме " *in situ* ". Проанализированы пробы 24-х станций и установлено, что содержание *Cu* (2+) колеблется от 2 до 30 нмоль/кг морской воды при относительной погрешности ±0,10 [305] .

На примере определения *Cd*, *Pb* и *Cu* методом АИВА показано [306] , что электрод с нанесенной пленкой пиролитического графита не отличается от Су-Э и может быть успешно использован в качестве подложки для ртути. Пиролитический графитово-ртутный электрод применен для определения микроколичеств *Cd* , *Pb* и *Cu* в водах Балтийского моря.

Сочетание полустационарного ртутного электрода (долго не отрывающаяся капля) [292] с ДИАИВА позволило определять *Zn* , *Cd* и *Pb* в природных водах [307,308] на уровне ≥ 1,72 нг/л при погрешности ≤ 3%.

Серебряный электрод с большой поверхностью, покрытой ртутью, применен для определения свинца в морских, озерных и питьевых водах методом АИВА [309] . Анодный пик пропорционален концентрации в области $1 \cdot 10^{-9}$ - $4 \cdot 10^{-7}$ М *Pb* (II). При анализе пробы воды, содержащей 3,6 нг/мл *Pb* (II), S_r = 0,067, ПрО ≃ 0,2 нг/мл (II). Результаты хорошо согласуются с данными импульсной полярографии.

Для определения свинца в морской воде предложен также инверсионный вольтамперометрический метод с быстрым ступенчатым изменением поляризующего потенциала с использованием вращающегося ртутно-пленочног электрода [310]. Метод позволяет определять ~ 0,1 мг/л *Pb* (II).

Свинец и серебро определяют в дождевой и речной воде методом АИВА на дисковом углеситаловом электроде на фоне $HClO_4$ с ПрО = = $1 \cdot 10^{-9}$ М [311].

Определение следовых количеств *Zn* , *Cd*, *Pb* , *Cu* , *Se* (4+), *Mn* (2+), *Ni* , *Co* в дождевой воде достигается применением метода ДИАИВА со стационарным ртутным электродом [312]. После фильтрования и подкисления анализируемой воды до рН2 (*HCl*) определяют *Zn* , *Cd* , *Pb* и *Cu* из одного раствора пробы. В электролизер помещают 10 мл воды, удаляют кислород в течение 4 мин, проводят накопление указанных элементов при -1,2 В в течение 1-3 мин и после успокоения раствора в течение 30 с регистрируют дифференциальную импульсную анодную инверсионную вольтамперную кривую

до 0,0 В. Затем проводят накопление Se при 0,0 В в течение 2-5 мин, и после успокоения раствора в течение 30 с регистрируют катодную инверсионную вольтамперную кривую до -0,8 В. Для определения марганца устанавливают рН 9,0-9,I (I0 М аммиачный буферный раствор), проводят накопление при -I,7 В в течение 5 мин и регистрируют кривую растворения до -I,3 В. После добавления к раствору 10^{-4} моль/л диметилглиоксима определяют Co и Ni, используя адсорбционное концентрирование комплексов Co и Ni с диметилглиоксимом на ртутном электроде при -0,7 В в течение 2 мин, после чего регистрируют катодную вольтаперную кривую до -I,3 В. Содержание каждого из указанных элементов находят методом добавок ПрО ~ I,2; 0,23; I,4; 0,4; 0,0I; 0,24 и 0,78 мкг/мл для Zn, Cd, Pb, Cu, Se, Ni и Co соответственно, S_r = 0,I5 при содержании металлов 2,5-5 мкг/мл.

Адсорбционное накопление в виде комплекса с пирокатехином на ртутном электроде типа "висячая капля" использовано [3I3] для катодного инверсионно-вольтамперометрического (КИВА) определения следов меди в природных водах. В качестве фона рекомендуется 0,005-0,0I М буферный раствор (рН = 7,7), приготовленный из I М раствора N-2-оксиэтилпиперазин N-2-этансульфокислоты и 0,5 М раствора $NaOH$. Высота инверсионного пика на катодной дифференциальной импульсной вольтамперной кривой, соответствующая восстановлению Cu (2+) из комплекса до Cu (0), линейно изменяется в интервале 10^{-10}-10^{-7} моль/л Cu (2+). Определению не мешают 10^{-7} моль/л Fe (3+), Bi (3+), Sb (3+), U (6+), Pb, Cd, Sb (5+), но в их присутствии несколько снижается чувствительность определения Cu. ПрО ~ $2 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

В питьевой воде методом АИВА определяют Zn, Cd, Pb, Pb (2+) Cu, Se(4+), As (3+) с использованием стационарного ртутного или ртутно-графитового электродов [3I4-3I6]. Показано [3I9], что на фоне анализируемой воды потенциал электролиза -I,3 В обеспечивает выделение всех четырех элементов одновременно и позволяет получать линейные градуировочные графики от 0 до I00 мкг/л Zn (II) и Pb (II) и от 0 до 500 мкг/л Cd (II) и Cu (II). ПрО =2-5 мкг/л. В [3I5] такое же определение проводят на фоне HNO_3 (рН I,8) для Cd, Pb и Cu и на фоне ацетатного буферного раствора (рН 5,0) для Zn. Определяют ≤ I мкг/л искомых ионов. Показано, что для получения достоверных результатов при анализе водопроводной воды, а также грунтовой большое значение имеет спо-

соб отбора пробы. Содержание тяжелых металлов в водопроводной воде зависит от времени контакта с трубами.

Для увеличения аналитического сигнала при определении Cu и Pb в раствор вводят $4\cdot10^{-4}$ - $5\cdot10^{-4}$ моль/л ПАВ [316] : олеата натрия (Pb) и глутаровой кислоты (Cu), в присутствии которых максимальный ток электрорастворения на фоне 0,1 М HCl наблюдается при потенциалах 0,4 В (Pb) и -0,1 В (Cu) по отношению к $Ag/AgCl$-электроду. При определении Se(4+) и As (3+) аналитический сигнал может быть увеличен за счет "обратных" (катодных) токов, наблюдаемых на анодной вольтамперной кривой растворения элементов, осажденных в присутствии Cu(2+) при соотношении концентраций Cu(II):Se(IV) = 5:1 и Cu(II):As(III) = 10:1.

Приведены результаты определения Cd, Cu, Ni и Pb в морских водах на глубине 10-60 м и различных видов снегов районов Гренландии и Земли Франца-Иосифа методом ДИАИВА со стеклоуглеродным дисковым электродом, покрытом ртутью в режиме " in situ " [317]. Для отбора проб воды и снега разработана специальная конструкция пробоотборников , а для проведения анализов использованы новые вольтамперометрические ячейки. Показано, что найденные содержания (нмоль/кг) Cd - 0,078; Pb - 0,072; Cu - 1,49; Ni -1,7 находятся на обычном уровне незагрязненных морских и океанических вод. Найденные содержания металлов в снегах, исключая свинец, оказались ниже, чем сообщалось другими авторами.

С помощью вольтамперометрии проанализирована вода реки Рейн на содержание Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Tl и Mn, Bi и Se [318]. Концентрации Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Tl и Mn в интервале 0,1-1 мкг/л. Концентрации Bi и Se оказались ниже допустимого ПрО. Сравнительное определение элементов методом ИВА и ААС с графитовой кюветой показало хорошее совпадение результатов по Cu, Zn и Mn концентрации других элементов были ниже ПрО ААС-метода. Установлена комплексующая способность воды р.Рейн для Zn (II), Cd (II), Pb (II) и Cu (II).

Для анализа сточных вод предложены ИВА-методики определения микропримесей Cd и Pb [319], Cu, Pb, Cd и Zn [320] и Cu [321]. Индикаторным электродом служит висящая ртутная капля. Cd и Pb определяют на фоне 0,1 М тартрата натрия в присутствии избытка хромат- и Cr(III)-ионов, присутствующих в сточных водах [319]. Cu, Pb, Cd и Zn определяют на фоне 0,01 моль/л NH_4F [320], а фоновым раствором для определения меди является анали-

зируемая вода [321] при различных значениях pH. Влияние pH авторы связывают с устойчивостью органических комплексов $Cu(2+)$. Рассмотрено также влияние Cl-ионов на потенциал полуволны восстановления $Cu(2+)$. Показано, что при электроосаждении $Cu(2+)$ при естественном значении pH сточных вод электродный процесс контролируется разрядом частиц $CuCl_3^-$. Ионы CO_3^{2-} не влияют на восстановление в этих условиях.

Находит применение в анализе гидросферы метод квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВА) [322-324]. Применением КВВА достигнута более высокая чувствительность для Zn, Ni и Co по сравнению с дифференциальной импульсной вольтамперометрией [322]. Особенный эффект повышения чувствительности достигается, когда регистрирующую частицу можно сконцентрировать на поверхности электрода за счет адсорбции. Для определения Zn, Cd, Pb и Cu, а также Bi в донных морских и речных осадках [323] мокрый ил обрабатывают смесью HNO_3 и HCl. Аликвотную часть вытяжки выпаривают досуха, и осадок растворяют в HCl. Полученный раствор после добавления к нему солянокислого гидроксиламина нагревают для восстановления $Fe(3+)$, мешающего определению, и после накопления при -1,2 В регистрируют анодную кривую растворения Zn при -0,93 В, Cd при - 0,57 В, Pb при - 0,36 В, Cu при - 0,11 В и Bi при - 0,02 В. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными ААС. Показана возможность определения $\geq 10^{-3}$ моль/л Pb (II) и Cd (II) из 10-25 мкл морской и водопроводной воды с использованием угольных волоконных цилиндрических микроэлектродов (d = 8 мкм, l = 0,5-1 мкм) [324].

В [325] рассмотрено токсикологическое действие ряда соединений сурьмы на человеческий организм и сформулирована задача аналитического контроля объектов гидросферы на содержание в них сурьмы на уровне 10-40 нг/л. Показано, что наиболее простым и чувствительным методом определения сурьмы на указанном уровне является переменнотоковая инверсионная вольтаперометрия с пленочным ртутным электродом, полученным путем электролитического нанесения ртути на графитовую подложку. Разработан ряд методик определения сурьмы в природных водах и др. объектах. Исследовано влияние отдельных параметров, в том числе потенциала электролиза и скорости развертки потенциала, на аналитический сигнал сурьмы. Установлены оптимальные условия определения сурьмы методом переменнотоковой ИВА: фон 0,5 М HCl + 0,6 М $HClO_4$, $E_э$ =

≤ -0,6 В; $\tau_э$ ≤ 300 С. Скорость развертки потенциала 10-20 мВ/с.

Для определения следов сурьмы в виде Sb (3+) и Sb (5+) эти же авторы [326] предлагают использовать экстракцию Sb (3+) из ацетатного буферного раствора (рН 4,5) раствором пирролидиндитикарбамата в метилизобутилкетоне. В этих условиях Sb (5+) количественно остается в водной фазе, из которой после подкисления Sb (5+) можно проэкстрагировать раствором N-бензоид-N-фенилгидроксиламина в $CHCl_3$. Разработана АИВА-методика определения Sb (3+) и Sb (5+) в пробах дождевой воды и снега.

Для определения ртути методами инверсионной вольтамперометрии предлагается применять или стеклоуглеродный [327,328] или дисковый золотой [329, 330] электроды. Разработана простая, быстрая и селективная методика определения ртути в морской воде. Пробу воды (≤ 45 мл), содержащую от 50 нг до I мг Hg (II), переносят в колбу емкостью 50 мл , прибавляют I мл раствора $1\cdot10^{-4}$ моль/л Cu^{2+} (введение в анализируемые пробы $2\cdot10^{-6}$ моль/л Cu^{2+} способствует электроосаждению ртути на стеклоуглеродном или графитовом электроде), I мл I М ацетатного буферного раствора (рН 5,0) , 2,5 мл 5 М раствора $NaCl$ и разбавляют водой до метки. Проводят предварительное накопление ртути при I,I В в течение 2 мин. Спустя 30 с после окончания электролиза (время успокоения) регистрируют вольтамперную кривую от -I,I В до +0,5 В. Содержание ртути находят по градуировочному графику, линейному в интервале от $5\cdot10^{-9}$ до 10^{-4} моль/л Hg (II). Для 20 мкг/л Hg (II) S_r = 0,02 (n = 5). Методика применена для определения ртути в поверхностных и глубинных слоях морской воды и сильно минерализованной озерной. В качестве фонов для определения ртути в особочистых реактивах [326] предложены растворы 0,I М $KSCN$ или 0,I М $NaSCN$ с рН 2 ($HClO_4$). Высота анодного пика при 0,0 В пропорциональна концентрации Hg (II) в интервале от $1\cdot10^{-8}$ до $1\cdot10^{-5}$ моль/л. Найдены оптимальные условия определения: $E_э$ = -0,7 В; $\tau_э$ = 20-30 мин; время успокоения - 30 с; скорость развертки потенциала 150 мВ/мин. ПрО ≈ 5 мкг/л Hg (2+), S_r < 0,10. Методика может быть использована для анализа питьевых вод.

Предложена [329] специальная методика подготовки биологических проб, исключающая возможности потери ртути при разложении органических веществ и нагревании. Для определения ртути в моче (в равной степени в природной воде) использован метод перемен-

нотоковой ИВА. С целью подавления смещения линий отсчета, вызванных присутствием микроколичеств органических веществ, использован переменнотоковый сигнал на 2-й гармонике. Правильность полученных результатов подтверждена одновременным определением изотопа ^{197}Hg(П) методом ИВА и радиохимически, а также методом стандартных добавок. Методика обеспечивает определение 0,5-5,0 мкг/л Hg(П) с погрешностью ±3% относительных.

Для определения ртути в морской воде [330] к пробе (40 мл) прибавляют 40 мкл H_2O_2 и проводят УФ-облучение в течение 3 ч для разрушения органических веществ. Перед определением электрод (Au-Э) последовательно 10 раз выдерживают 30 с при +1,7 и -0,25 В на фоне 0,1 моль/л $HClO_4$ и 2,5 ммоль/л HCl. Деаэрируют пробу потоком N_2, пропущенного над медным катализатором, и проводят электролитическое накопление ртути при -0,2 В в течение 40-60 мин при частоте вращения электрода ~ 1500 об/мин. Высокое содержание хлор-ионов в морской воде мешает определению, поэтому необходима смена фонового электролита. В качестве фона рекомендован 0,1 М раствор $HClO_4$, содержащий 2,5 ммоль/л HCl. Достигнута НГОК ~ 10^{-11} моль/л Hg(П).

Для устранения влияния органических примесей на результаты вольтамперометрических определений элементов, на наш взгляд, во всех случаях пригоден недавно предложенный способ 331. Воду последовательно подвергают катодной и анодной обработке синусоидальным ассиметричным током частотой 50±0,5 Гц с соотношением амплитуд катодной и анодной составляющих тока, равным 11:1, при этом амплитуда катодной составляющей равна 200-400 мА. Скорость протекания воды через катодную и анодную камеры ~ 0,2-0,4 л/ч.

Таким образом, наиболее перспективными методами определения ртути и других тяжелых металлов, удовлетворяющими требованиям эффективного контроля качества природных объектов (низкие пределы обнаружения 10^{-6} - 10^{-10}%; хорошая воспроизводимость S_r = = 0,05÷0,30), являются атомно-абсорбционный метод в различных его вариантах, ядерно-физические методы анализа в вариантах нейтронно-активационном и метода изотопного разбавления, а также электрохимические методы в вариантах инверсионной вольтамперометрии и хронопотенциометрии. В последнее время при решении задач определения сосуществующих форм определения элементов важную роль приобретают хроматографические методы анализа в сочетании с атомно-абсорбционным окончанием.

Из перечисленных выше методов в качестве полевых могут быть использованы метод изотопного разбавления, метод хронопотенциометрии, атомно-абсорбционный в варианте холодного пара. Они не требуют дорогостоящей аппаратуры, экспрессны и просты в исполнении.

В 1960-е гг. одним из достаточно распространенных методов определения ртути в природных объектах был экстракционно-фотометрический с использованием в качестве экстрагентов растворов дитизона в хлороформе. Самым распространенным в настоящее время методом, принятым при контроле качества природных объектов практически во всех руководствах, является метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Литература

I. Kampe W., Andre W. // Ernahr.-Umschau. - 1980. - Bd.27, N 11. - S. 356 - 364.
2. Stoeppler M. Programm Biozide und Umweltchemikalien Kennzeichen. - Jülich, 1980. - 79 S. - (Ber. Kernforschungsanlage Jülich; N 1675).
3. Подчайнова В.Н., Барбина Т.М., Дубинин Л.Ф. Современное состояние спектрофотометрических методов определения ртути органическими реагентами // Органические реагенты в аналитической химии. - Пермь, 1979, - С. 30-48.
4. Сауков А.А. Геохимия ртути. -М.: Наука, 1947. - 127 с.
5. Гладышев В.П., Ливицкая С.А., Рилинкова Д.М. Аналитическая химия ртути.-М.:Наука, 1974.-С. 33, 121, 173.
6. Еременко В.Я. Спектрографическое определение микроэлементов в природных водах.-Л.:Гидрометеоиздат, 1969.- 90с.
7. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В.//ЖАХ.-1964.- Т. 19, № 8 - С. 937-948.
8. Palliere M., Gernez G. // Analysis. - 1980. - Vol. 8, N 1. P. 23 - 25.

9. Виткун Р.А. Разработка и изучение непламенного атомно-абсорбционного метода определения ртути: Автореф. дис.канд. хим. наук. ИОНХ АН УССР. -Одесса, 1977. - 20 с.
10. Зелюкова Ю.В. Определение микроколичеств ртути в различных объектах атомно-абсорбционным методом //Последние достижения в области атомно-абсорбционного анализа.-Л.,1976.- С. 52-54.
11. Magos L. // Analyst. - 1971. -Vol. 96, N 1149.-P.847-853.
12. Mesaric S. // Arh. hig. rada i toksikol. - 1974. - Vol. 25, N 4. - P. 427 - 434.
13. Nishimura Masakichi, Matsunaga Katsuhiko // Bunseki kagaku. - 1975. - Vol. 24, N 10. - P. 655 - 658.

14. Oda C.E., Ingle J.D. // Anal. Chem. - 1982. - Vol. 53, N 13. - P. 2030 - 2033.
15. Ure A.M. // Anal. Chem. Acta.-1975.-Vol.76, N 1.-P. 1-26.
16. Umedsaki Josimi, Ivanoto Kadzuko // Bunseki Kagak . - 1971. - Vol. 20, N 2. - P. 173 - 179.
17. Hawley J.C., Ingle J.D. // Anal. Chem. - 1975. - Vol. 47, N 4. - P. 719 - 729.
18. Manning D.C. // J. Atom. Absorpt. Newslett. - 1970. - Vol. 9, N 5. - P. 97 - 99.
19. Bouchard A. // Atom-absorpt. Newslett. - 1973. - Vol. 12, N 5. - P. 115 - 117.
20. Hatch W. Ronald, Ott Welland L. // Anal. Chem. - 1968. - Vol. 40, N 14. - P. 2085 - 2087.
21. Виткун Р.А., Полуэктов Н.С., Зелюкова Ю.В.//ЖАХ.-1974.- Т. 29, № 4. - С.691-694.
22. Duchi V. // Atti Soc. Tosc. Sci. natur. Met. - 1978. - Vol. A85. - P. 117 - 125.
23. The use of sodium borohydride as a reductaut in mercury determinations / Gamache S.M., Wiedeking E., Melcher M., Welz B. // Abstr. Pap. 29th Pittsburgh Conf. State Art. Anal. Chem. and Appl. Spectroscopy, Cleveland, Ohio, 1978. - Monroeville, Pa, S.a., 1978. - P. 64.
24. Morita Hidcoshi, Shimomura Shigeru, Mitsuhashi Takao. // Bunseki kagaku, - 1978. - Vol. 27, N 10. - P. 666 - 668.
25. Rooney R.C. // Analyst.-1976.-Vol. 101,N 1205.-P. 678-682.
26. Виткун Р.А., Дидоренко Т.О., Зелюкова Ю.В., Полуэктов Н.С. //ЖАХ.- 1982. - Т.37, № 5. -С.833-836.
27. Зелюкова Ю.В., Дидоренко Т.О., Полуэктов Н.С. //ЖАХ.-1987. -Т.42,№ 12. - С.1284-1289.
28. Harsanyi E.G., Polos L., Besur L., Pungor E. // High Sci. Instrum. - 1976. - N 36. - P. 13 - 17.
29. Буачидзе Н.С. Формы ртути, сосуществующие в поверхностных водах и их определение: Автореф. дис...канд.хим.наук. ГЕОХИ АН СССР.-М.,1984.- 28с.
30. Дидоренко Т.О., Зелюкова Ю.В., Волкова Е.А., Полуэктов Н.С. //ЖАХ.-1984.-Т.39,№ 11. -С. 2023-2026.
31. Дидоренко Т.О. Повышение универсальности непламенного атомно -абсорбционного определения ртути путем модификации процес-

са восстановления: Автореф. дис...канд. хим.наук.-Одесса, 1985.- 19с.

32. Стахеев Ю.Н., Стахеева С.А.//Завод.лаборатория.-1976.-Т.42, № 2. -С.144-146.

33. Новый метод определения ртути в водах/Назаренко И.И.,Кошина Л.Н., Бахарева Т.В., Кислова Н.Б.//Методы исследования в области технологии редкометального сырья и охраны окружающей среды.-М.,1982.-С. 124-130.

34. Soo long Tong // Anal. Chem. - 1978. - Vol. 50, N 2. - P. 412 - 414.

35. Nakahara Taketoshi, Tanaka Toshiaki, Musha Soichiro // Bull. Chem. Soc. Jap. - 1978. - Vol. 51, N 7. - P. 2020 - 2024.

36. Биккулова А.Т., Иванов В.М.//ЖАХ.-1986.-Т.41, № 2.- С.262--265.

37. Тихомирова А.А., Патин С.А., Морозов Н.П.//ЖАХ.-1976.-Т.31, № 2.-С.282-285.

38. Deldime P., Tran-Trien-Van // Anal. Lett. - 1976. - Vol. 9, N 2. - P. 169 - 178.

39. Назаренко И.И., Кислова И.В., Кашина Л.И. и др.//ЖАХ.-1986. - Т.41, № 8, - С.1385-1389.

40. Симонова Л.Н., Кудрявцев Г.В., Брускина И.М., Исправникова В.В.//ЖАХ.-1987.-Т. 42, № 6, -С.1047-1050.

41. Степанов И.И. Исследование методов атомно-абсорбционного определения ртути с промежуточной селективной сорбцией на металлическом золоте: Автореф. дис. ... канд. хим.наук.- Алма-Ата, 1977.- 24с.

42. Brandenberger H. // Chimia. -1968.-Vol.22,N 12. - P.449-459.

43. Nakamachi Hideo, Okamoto Kijoju, Kusumi Isamie // Bunseki Kagaku. - 1974. - Vol. 23, N 1. - P. 10 - 15.

44. Bouzanne M., Sire J., Voinovitch J.A. // Analusis. - 1979. Vol. 7, N 2. - P. 62 - 68.

45. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ.- М.:Химия, 1982.- 223с.

46. Вольнский А.Б., Спиваков Б.Я. Теория и практика экстракционных методов.-М.:Наука, 1985. - 249 с.

47. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. -М.:Химия, 1971.- 271 с.

48. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. -М.:Химия, 1982. - 284 с.

49. Самчук А.И., Пилипенко А.Т. Аналитическая химия минералов. - Киев.:Наукова думка, 1982. - 199с.
50. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия.-М.:Мир,1971. - 354 с.
51. Пилипенко А.Т., Самчук А.И.//ЖАХ.-1987.-Т.42, № 7. -С.1170-- 1189.
52. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия.-М.:Мир, 1976. - 354 с.
53. Фишкова Н.Л.//ЖАХ.- 1974. -Т. 29,№ 11.- С. 2121-2126.
54. Хавезов И., Цалев Д.Л. Атомно-абсорбционный анализ.-Л.:Химия, 1983.- 144с.
55. Чарыков А.К., Немец С.М., Осипов Н.Н.и др.// ЖАХ.-1986.-Т. 41,№ 2. - С. 236-241.
56. Gresser M.S. Solvent extraction in flame spectroscopic analysis. - London: Butter-worth, 1976. - 200 p.
57. Shou L., Chao T., Meier A. // Talanta. - 1984. - Vol. 31, N 1. - P. 73 - 80.
58. Welz B. Atomic absorption spectroscopy. - Weinheim: New York. - 1976. - 267 p.
59. Пятницкий И.В., Пилипюк Я.С.//Укр.хим.журн.-1977.-Т.43,№ 6. - С. 639-641.
60. Kremling K., Petersen H. // Anal. Chim. Acta. - 1974. - Vol. 70, N 1. - P. 35 - 39.
61. Sturgeon R.E., Berman S.S., Desaulmiers A. // Talanta. - 1980. - Vol. 27, N 2. - P. 85 - 94.
62. Yamamoto Y., Kumamaru T. // Ei sei Sagaku, 1975. - Vol. 21. N 2. - P. 71 - 76.
63. Akama Y., Nakai T. // Bunseki kagaku. - 1976. - Vol. 25, N 8. - P. 496 - 450.
64. Akama Y., Nakai T., Kawamura F. // Fresenies'Z. anal. chem. - 1982. - Bd.310, N 5. - S. 429 - 434.
65. Calligaro L., Nantovani A., Riolfatti M. // Inquinamento. - 1982. - Vol. 24, N 7-8. - P. 33 - 35.
66. Goto T. // Bunseki kagaku. -1974.—Vol.23,N 10.-P.1165-1169.
67. Viels I. // Anal. Chem. - 1978.-Vol.50,N 8. - P. 1097.
68. Бусев А.И., Симонова Л.Н., Козырева Г.И. и др.//ЖАХ.-1977. - Т.32,№ 2.-С.265-269.
69. Castillo J., Bellarra M. // Talanta. - 1982. - Vol. 29, N 6. - P. 485 - 493.

70. Осипов Н.Н., Чарыхов А.К., Паничев И.А.//ЖАХ.-1983.-Т.38, № 5.- С.835-840.
71. Родионова Т.В., Иванов В.М.//ЖАХ.-1986.-Т.41,№ 2.-С.2181--2185.
72. Коварский Н.Я., Ковековдова Л.Т.,Пряжевская И.С. и др.// ЖАХ.-1981.-Т.36, № 11.-С.2264-2270.
73. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Сванидзе З.С. и др.//ЖАХ.-1986.-Т.41,№ 3.- С.477-480.
74. Орешкин В.Н., Малофеева Г.И., Внуковская Г.Л. и др.//ЖАХ. - 1986.-Т.41,№ 3.-С.481-485.
75. Полуэктов Н.С.,Тиминский Ю.А., Зелюкова Ю.В., Ульянова Т.М.// Химия и технология воды.-1982.-Т.4,№4.-С.324-326.
76. Michalik P., Stephens A. // Talanta. - 1982. - Vol. 29, N 6. - P. 443 - 446.
77. Kempton S., Sterritt R.M., Lester J.N. // Talanta. - 1982. - Vol. 29, N 8. - P. 675 - 681.
78. Немец С.М., Свистов П.Ф., Туркин Ю.И.//Вест. ЛГУ -1982.- № 10.- С.115-118.
79. Landsberger S., Jervis R.E., Aufreiter S.V., Loon J.C. // Chemosphere. - 1982. - Vol. 11, N 3. - P. 237 - 247.
80. Dabeka R.W. // J. Assoc. off. Anal. Chem. - 1982. - Vol. 65, N 4. - P. 1005 - 1009.
81. Koirtyohann S., Roy Kaiser M.L. // J. Assoc. off. Anal. Chem. - 1982. - Vol. 65, N 4. - P. 999 - 1004.
82. Preer I.R., Stephens B.R., Sland G.W. // J. Assoc. off. Anal. Chem. - 1982. - 1982. - Vol. 65, N 4. - P. 1010 - 1012.
83. Rains T.C., Rush T.A., Bulter T.A. // J. Assoc. off. Anal. Chem. - 1982. - Vol. 65, N 4. - P. 994 - 998.
84. Hausknecht K.A., Ryan E.A., Leonard L.P. // Atom. Spectrosc. - 1982. - Vol. 3, N 2. - P. 53 - 56.
85. Hoenig M., Lima C., Dupire S. // Analusis. - 1982. - Vol. 10, N 3. - P. 132 - 139.
86. Wawschinek O., Petek W., Lang I. // Mikrochim. Acta. - 1982. - Vol. 1, N 5-6. - P. 335 - 339.
87. Whitehouse R.G., Prasad A.S., Rabbani P.I., Cossach Z.T. // Clin. Chem. - 1982. - Vol. 28, N 3. - P. 475 - 480.
88. Brzozowska B., Zawadzka T. // Rocz. Panst. Zakl. Hig. - 1981. - Vol. 32, N 4. - P. 323 - 326.

89. Camara R.C., Kirkbright G.F. // Sci. total environ. - 1982. - Vol. 22, N 3. - P. 193 - 201.
90. Maher W. // Anal.Chim.Acta.-1982.-Vol.138,N 2.-P.365-370.
91. Рябинин А.И., Романов А.С., Мирошниченко М.М.//ЖАХ.-1976. -Т.31, № 2.- С.390-392.
92. Васильевская А.Е., Щербаков В.П., Левченко А.В.//ЖАХ.- 1963.-Т. 3,№ 7. - С.811-815.
93. Жидкова Л.В., Романов А.С., Пастернак Л.М. Колориметрический метод определения ртути в морской воде, морских взвесях, биообразцах и грунтах //Методика анализа морских вод. Труды совместного болгарского сотрудничества.-Л.:Гидрометеоиздат, 1982.- С.102-105.
94. Бейсова М.М., Генералова В.А., Фесенко Н.Г. К методике определения ртути в природных водах в связи с оценкой степени их загрязненности//Гидрохимические материалы.-1965.- Т. 40. - С. 184-187.
95. Braun T., Abbas M.N., Bakos L., Elek A. // Anal. Chim. Acta. - 1981. - Vol. 131, N 2. - P. 311 - 314.
96. Гладышев В.П. Определение микроколичеств ртути в природных и сточных водах//Методы аналитического контроля окружающей среды. Мат-лы семинара.-М.,1980. - С. 60-63.
97. Дубовенко Л.Н., Пилипенко Л.А., Лаврухина Н.Г.//Вест.Киев. ун-та. Химия. - 1981.- № 22. - С. 29-32.
98. Киш П.П., Спиваков Б.Я., Роман В.В., Золотов Ю.А.//ЖАХ. -1977. - Т. 32, № 10. - С. 1942-1950.
99. Тананайко М.М., Биленко Н.С.//Завод. лаборатория.- 1974. -Т. 40, № 9. - С. 1049-1051.
100. А.С. № 3863236 МКИ G 01 n 21/24, G 01 g . Способ экстракционно-фотометрического определения ртути/ Киш П.П., Витенко Г.М. - Заявл. 1.03.71.- Опубл. 17.08.73.
101. Izuki Kamichino, Komuro Chideo // Bunseki kagaku. - 1970. Vol. 19, N 9. - P. 1214 - 1218.
102. Murty M.V.R., Khopkar S.M. // Vishwakarma. - 1979. - Vol. 20, N 4. - P. 10 - 13.
103. Popa G., Popescu M., Danet A. // Rev. roum. chim. - 1980. - Vol. 25, N 9-10. - P. 1427 - 1432.
104. Саввин С.Б., Роева Н.Н.//ЖАХ.- 1985. - Т. 40, № 5, - С. 820-822.

105. Золотов Ю.А., Поддубных Л.П., Дмитриенко С.Г. и др.//ЖАХ. - 1986. - Т. 41, № 6. - С. 1046-1050.
106. Антонович В.П., Суворова Е.Н., Шелихина Е.И.//ЖАХ.- 1982. - Т. 37, № 3. - С. 429-434.
107. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. -М.:Наука, 1973. - 379 с.
108. Киш П.П., Балог И.С.//ЖАХ.- 1979. - Т. 34, № 12. - С.2326-2332.
109. Крылова А.Н., Жуленко В.Н., Малярова М.А.//ЖАХ.- 1986. - Т.41, № 1. - С. 69-72.
110. Марченко З. Фотометрическое определение элементов.- М.:Мир, 1971. - 502 с.
111. Шпигун Л.К., Колотыркина И.Я., Золотов Ю.А.//ЖАХ. - 1986. - Т. 41, № 7. - С. 1224-1227.
112. Bek F., Sychra V. // Chemicke Listy. - 1971. - Vol. 65, N 12. - P. 1233 - 1255.
113. West T.S. //Miner.Sci.and Eng.-1970.- N 1. - P. 31 - 40.
114. Winefordner J.D. //Accounts chem. Res. - 1971. - Vol. 4, N 7. - P. 259 - 265.
115. Ригин В.И.//ЖАХ.- 1979.- Т. 34, № 2. - С. 261-267.
116. Farey B.J., Nelson L.A., Rolph M.G. // Analyst. - 1978. - Vol. 103, N 1227. - P. 656 - 660.
117. Wagstaff K. // Analyst.-1982.-Vol. 107, N 1275.- P.664-670.
118. Tetsuga K'moto, Hidoyoski Morita, Hiromu Sukurai, Shimemura S. // Bunseki Kagaku. - 1983. -Vol.32,N 5. - P. 324-327.
119. Ригин В.И.//ЖАХ.- 1981. - Т. 36, № 8. - С. 1522-1528.
120. D'Silva A.P., Fassel V.A. // Anal. Chem. - 1972. - Vol. 44, N 12. - P. 2115 - 2116.
121. Clanet F., Deloncle R., Popoff G. // Analusis. - 1981. - Vol. 9, N 6. - P. 276 - 282.
122. Muskat V.J., Vickers T.J., Andren A. // Anal. Chem. - 1972. - Vol. 44, N 2. - P. 218 - 221.
123. Rabinson J.C., Arakthgi Y.E. // Anal. Chem. Acta. - 1973. - Vol. 63, N 1. - P. 29 - 35.
124. Ригин В.И.//ЖАХ. - 1986. - Т. 41, № 1. - С. 46-49.
125. Бусев А.И., Бырько В.М., Лернер Л.А. и др.//ЖАХ.- 1972.- Т. 27, № 3. - С. 607-610.
126. Александров С., Петрова М.И.//Докл.Болг. АН. - 1970.- Т.30, № 10. - С. 1435-1440.

127. Egaas E., Julshamn K. // Atom-Absorpt. Newsletter. - 1978. - Vol. 17, N 6. - P. 135 - 140.
128. Kaiser G., Gotz D., Schoch P. // Talanta. - 1975. - Vol.22, N 10-11. - P. 889 - 895.
129. Kozuchowski J. // Anal. Chim. Acta. - 1978. - Vol. 99, N 2. - P. 293 - 299.
130. Wrembel H.Z. // Abstr. Pap. Pittsburgh Conf., Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlantic City.-Pittsburgh Pa,1980.- P.340.
131. Боровик-Романова Т.Ф., Фарафонов М.М., Грибовская И.Ф. Спектральное определение микроэлементов в растениях и почвах.- М.:Наука, 1973. - 111 с.
132. Зырин Н.Г., Обухов А.И. Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов.-М.: Изд. МГУ, 1977.-334 с.
133. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы.-М.:Химия, 1979.-207 с.
134. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. -М.:Наука, 1978.- 326 с.
135. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии/ Под ред. Райхбаума Я.Д.- Новосибирск: Наука, 1976. - 222 с.
136. Ковальчук Л.И., Корлокова В.П., Смирнова Л.В., Шабанов Е.В. //ЖАХ. - 1979. - Т.34, № 6. - С. 1136-1139.
137. Лактионова Н.В., Егоров А.П., Борц Н.М.//ЖАХ.№ 1982. - Т.37, № 7. - С. 1232-1238.
138. Савинова Е.Н., Коробова Е.М., Шумская Т.В.//ЖАХ.-1981-Т. 36, № 7. - С. 1267-1271.
139. Шумская Т.В., Коробова Е.М., Савинова Е.Н.//ЖАХ.- 1986.-Т. 41, № 8. - С. 1376-1380.
140. Шведт Г. Хроматографические методы в неорганическом анализе. - М.:Мир, 1984.- 256 с.
141. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ: Пер. с англ. -М.:Мир, 1987. - 429 с.
142. Мазор Л, Методы органического анализа: Пер. с англ.-М.:Мир, 1986. - 584 с.
143. Fox D.L., Jeffries H.E. // Anal. Chem. - 1983. - Vol. 55, N 15. - P. 233R-245R.
144. Schwedt G. Chromatographic methods in inorganic analysis. - Heidelberg: Huethig. Verlag, 1981. - 226 p.
145. Другов Ю.С., Березкин В.Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха.-М.:Химия. 1981. - 254 с.

146. Соколов Д.Н. Газовая хроматография летучих комплексов металлов.-М.:Наука, 1981.- 123 с.

147. Уильямс У.Д. Определение анионов.-М.:Химия, 1982.- 662 с.

148. Chemical hazards in the wotkplace (ASS symp. ser.) / Ed. Choudharcy G.-Washington:Amer.Chem.Society,1981. - 628 p.

149. Cover C.J., Deroso A.J. The analysis of gases chromatograghy. - New York: Pergamon Press, 1983. - 250 p.

150. Crompton T.R. Gas chromatography of organometallic compounds. - New York: Plenum Press, 1982. - 589 p.

151. Grob R.L., Kaiser M.A. Environmental problem solving using gas and liquid chromatography. - Amsterdam etc.: Elsevier Sci. Publ., 1982. - 240 p.

152. Meyerhoff M.E., Fraticelli Y.M. // Anal. chem. - 1982. - Vol. 54, N 5. - P. 27R - 44 R.

153. Risby T.M., Field L.R., Yang F.J., Cram S.P. // Anal. Chem. - 1982. - Vol. 54, N 5. - P. 410R - 428R.

154. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах.-Л.:Химия, Ленингр. отд-ние, 1976.-191с.

155. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых природных и сточных вод: Пер. с нем./Под ред. Лурье Ю.Ю.- М.: Химия, 1972. - 199 с.

156. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.- М.:Химия, 1984. - 454 с.

157. Назарова В.И.// Газовая хроматография.- 1967.- № 5.-С.132--138.

158. Семенченко Л.В., Каплин В.Т.//Гидрохимические материалы.- Л.:Гидрометиздат, 1968.-Т. 46. - С. 158.

159. Семенченко Л.В., Каплин В.Т., Лурье Ю.Ю.//Завод.лаборатория.- 1970.- Т.36, № 4. - С.412-419.

160. Якобсон Б.С. Хроматографический анализ окружающей среды/ Под ред. Березкина В.Р.- М.:Химия, 1979. - 368 с.

161. Baker R.A. // J. Water Pollut. Control Federat. - 1965. - Vol. 37, N 8. - P. 1164 - 1170.

162. Методы анализа загрязнений воздуха /Другов Ю.С., Семенов А.Б., Дьякова Г.А., Тульчинский В.М.- М.:Химия, 1984.-384с.

163. Liquid Chromatography Detecters / Ed. Vickrey. - New York; Basel; Dekker, 1983. - 434 p. - (Chromatography scienci; Vol. 23).

164. Jennings W.A., Rapp A. Sample preparation for gas cromatographic analysis. -Heidelberg:Huethig Verlag, 1983. -100 p.

165. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. 4-е изд.- М.:Химия, 1974. - 335 с.
166. Жуховицкий А.А., Яновский С.М.//Журн.Всес. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. - 1983. - Т. 28, № 1. - С. 12-17.
167. Яновский С.М.//Химия и технология воды.- 1983.- № 3. - С. 334-340.
168. Crecelius E.A., Sanhers R.W. // Anal. Chem. - 1980. - Vol. 52, N 8. - P. 1310 - 1312.
169. Grohse P.M., McGangheyy J.F., Gangwal S.K. // Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. Anal. chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. - Pittsburgh. Pa, 1980. - P. 325.
170. Brinkman J.U. // J. Chromatogr.-1973.-Vol.85,N2.-P.187-521.
171. Dorner W.G. // Lab.-prax.-1981.-Bd.5,N 5.- S. 332, 334.
172. Maslowska J., Siarzynski S. // Wiad. Chem. - 1982. - Vol. 36. - P. 669, 675.
173. Neeb R. // Pure and Appl.Chem.-1982,-Vol.54,N4.-P.847-860.
174. Patni P.M., Pand S.P. // Metals and Miner. Rev. - 1982. - Vol. 21, N 3. - P. 51 - 55.
175. Shimono T., Isobe T., Tarutani T. // Mem. Fac Sci. Kyushu Univ. - 1982. - Vol. C13, N 2. - P. 303 - 309.
176. Janak J. // Chromatogr.: Fundam. and Appl. Chromatogr. and Electrophor.Meth. PtB:Appl.-Amsterdam;Elsevier,1983.-P.B491-B513.
177. Другов Ю.С.//ЖАХ. - 1985.- Т. 30, № 4. - С. 585-613.
178. Analytical aspects of environmental chemistry / Ed. Natusch D.F.S., Hopke P.K. - New York: Wiley, 1983. - 267 p. - (Chemical Analyses Series; Vol. 64).
179. Schulte E. Praxis der kapillar-gas-chromatographie mit Beispilen aus Lebensmittel - und Umweltchemie-Heidelberg etc: Springer, 1983. - 162 S.
180. Chemical desrvatisation in analytical chemistry. Vol. II. Separation and continuous flow techniques / Ed. Frei R.W. - Modern Analyt. Chemistry. - New York: Plenum Press, 1982. - 298 p.
181. Dunges W. Pre-chromatographic micromethods. - Heidulberg: Hulthig Vetlag, 1983. - 310 p.
182. Häring N., Zell M., Ballschmitter K. // Fresenius'Z. anal. chem. - 1981. - Bd.305, N 4. - S. 285 - 288.
183. Marriott P.J., Gill J.P., Eglinton G.O. // J. Chromatogr. - 1982. - Vol. 249, N 2. - P. 291 - 311.

184. Riekkola M.L. // Mikrochim.Acta.-1982.-Vol.1,N5-6.-P.327-334.
185. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. - М.:Химия, 1980. - 256 с.
186. Другов Ю.С., Горячев Н.С.//ЖАХ.- 1981.- Т.36, № 2.- С. 371-389.
187. Другов Ю.С.// ЖАХ.- 1980. - Т. 35, № 3. - С. 559-581.
188. Karasek F.W., Onuska F.J., Yang F.J., Clement R.F. // Anal. Chem. - 1984. - Vol. 56, N 5. - P. 174R - 199R.
189. Lederer M. // Chromatogr.: Fundam. and Appl. chromatogr. and Electrophor. Methods. Pt B: Appl. - Amsterdam etc.: Elsevier, 1983. - P. B459 - B490.
190. Другов Ю.С., Беликов А.Б., Горячев Н.С.// IУ Всесоюзная конференция по аналитической химии органических соединений.- Тез. докл.- М.:Наука, 1979.- С. 174.
191. Карпов Ю.А., Кузнецов Л.Б., Беляев В.Н.// 12-ый Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ. - М.:Химия, 1981.- Т.1.- С. 275.
192. Анализ неорганических газов: Сб. пленарных докл. I Всес. конф. по анализу неорганических газов, Ленинград, 1983. - Л.:Наука, 1983.- 216 с.
193. Карпов Ю.А., Кузнецов Л.Б., Беляев В.Н.//Завод.лаборатория. - 1981. - Т. 47, № 3. - С. 3-9.
194. Vieraorn-Rudolph B., Bächman K. // Advances en chromatography.-Amsterdam etc.: Elsevier, 1981. - P. 303.
195. Chiba K., Yoshidie K., Tanabe K. // Und. Chem. - 1983. - Vol. 55, N 3. - P. 450 - 453.
196. Measures C.J., Burton J.D. // Anal. chim. Acta. - 1980. - Vol. 120, N 1. - P. 177 - 184.
197. Montiel A, // Analusis. - 1981. - Vol. 9. - P. 102 - 110.
198. Chan Y.K., Wang P.T.S., Kramar O. // Anal. Chem. acta. - 1983. - Vol. 146, N 1. - P. 211 - 220.
199. Ballantine D.S., Zoller W.H. // Anal. Chem. - 1984. - Vol. 56, N 8. - P. 1288 - 1293.
200. Dressman R.C.J. // Chromatogr. Science. - 1972. - Vol. 10, N 7. - P. 468 - 472.
201. Horlick G., Codding E. // Anal. Chem. - 1974. - Vol. 46, N 1. - P. 133 - 136.
202. Салов В.В., Шевченко В.П., Петрухин О.М. и др.//I Всес. совещ. по проблеме "Биологически активные соединения, мечен-

ные радиоактивными изотопами: Тез. докл.-М, 1985.-С.16.
203. Салов В.В., Петрухин О.М., Золотов Ю.А., Шевченко В.П. и др.//ЖАХ.-1986.-Т. 41, № 2, - С. 256-261.
204. Тимербаев А.Р., Салов В.В., Петрухин О.М.// ЖАХ.-1985.-Т. 40, № 2, - С. 237-246.
205. Fujita M., Takabatake E. // Anal. Chem. - 1983. - Vol. 55, N 3. - P. 454 - 457.
206. Вольнцев М.П. Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе .- М.:Наука, 1974. - 151 с.
207. Тимербаев А.Р. Обоснование и выбор условий разделения и определения металлов в виде хроматов методом жидкостной адсорбционной хроматографии после предварительного экстракционного концентрирования: Дис. ... канд.хим.наук.-М., 1985. - 284 с.
208. Klaas P.J., McSweeneg W.P. // Anal. Chem. - 1962. - Vol. 34, N 1. - P. 30 - 33.
209. Schwedt G. // Top.Curr.Chem.-1979.-Vol. 85. - P. 159-212.
210. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д. Идентификация орган ческих соединений: Пер. с англ.-М.:Мир, 1983.-704 с.
211. Изотов Н.Б. Химико-токсикологическое исследование низших алкилртутных солей на примере этилмеркурохлорида: Дис. ... канд. фармацевтических наук.-М., 1971.
212. Вольнец М.П., Китаева Л.П., Тимербаев А.Р.//ЖАХ.-1986.-Т. 41, № 11, - С. 1989-1995.
213. Westöö G. // Acta chem. Scand. - 1968. - Vol. 22, N 7. - P. 2277 - 2280.
214. Westöö G. // Acta Chem. Scand. - 1966. - Vol. 20, N 8. - P. 2131 - 2137.
215. Westöö G. // Acta Chem. Scand. - 1967. - Vol. 21, N 7. - P. 1790 - 1800.
216. Бардин В.В., Махов А.А., Шичко В.А., Монтьева Л.Б.//ЖАХ. -1983.- Т. 38, № 6. - С. 997-999.
217. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография - метод быстрого и избирательного определения ионов //Завод. лаборатория. - 1982.- Т. 48, № 9. - С.4-14.
218. Steinhes F. // Acta Agric. Scand.-1977.-Vol.27,N2.-P.110-112.
219. Кутбединов А., Абдуллаев А.А.//Докл.АН Узб. ССР,- 1979.-№ 8, - С. 34-35.

220. Хакимов С., Курбединов А., Абдулаев А.А.//Радиохимия. - 1978. - Т. 20, № 6. - С. 826-828.
221. Kosta L., Ravnik V., Byrne A.R. // J. Radioanal. Chem. - 1978. - Vol. 44, N 2. - P. 317 - 332.
222. Öttar Jensen K., Carlsen V. // J. Radioanal. Chem. - 1978. - Vol. 47, N 1-2. - P. 121 - 134.
223. Phull M., Baijaj N.G., Nigam P.C. // Talanta. - 1981. - Vol. 28, N 8. - P. 610 - 612.
224. Ahmad S., Chavdhary M.S., Mannan A. // J. Radioanal. Chem. - 1983. - Vol. 78, N 2. - P. 385 - 390.
225. Mishra V.C., Shaikk G.N. // J. Radioanal. Chem. - 1983. - Vol. 78, N 2. - P. 375 - 383.
226. Калашников В.М., Зайчик В.Е.//ЖАХ.-1980. - Т. 35, № 3. - С. 530-534.
227. Мосулишвили Л.М., Колобийцев М.А., Дундуа В.Ю. и др.- Препринт ИФ АН Груз. ССР, 20-БФ,-Тбилиси, 1974.
228. Моисеенко П.П., Карпов В.Л.//Труды 2-ой Междунар. конф. по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1958, Докл. сов. ученых. - Т. 2. - М.:Атомиздат, 1959. - С. 302.
229. Ширяева М.Б., Любимова Я.Н., Сапмин Ю.П., Рюмина К.Н. и др //ЖАХ. - 1983. - Т. 38, № 6. - С. 984-988.
230. Бырько В.М. Дитиокарбаматы.-М.:Наука, 1984.-342 с.
231. Бырько В.М., Виненский В.А., Молчанова Т.П.//ЖАХ.- 1987.- Т. 42, № 9. - С. 1576-1581.
232. Анохин Ю.А., Воронская Г.Н., Николишин И.Я. Глобальный баланс свинца в биосфере: Обзор. - Обнинск, 1978. - 22 с.
233. Анохин Ю.А., Воронская Г.Н., Николишин И.Я. Глобальный баланс ртути в биосфере: Обзор. - Обнинск, 1978.- 43 с.
234. Бакшеева И.П., Ламанова И.А., Филиппов В.И. Нейтронно-активационное определение некоторых микроэлементов в морской воде//Физические методы анализа в геохимии: Сб.научн.тр.- Новосибирск: ИГиГ, 1979. - С. 130-138.
235. Биккулова А.Т., Родионова Т.В., Иванов В.М., Никитин Ю.Е. и др.//ЖАХ. - 1985. - Т.40, № 3. - С. 447-451.
236. Salbu B., Steinnes E. // Anal. Chem. - 1975. - Vol. 47, N 7. - P. 1011 - 1016.
237. Распределение и баланс растворенных форм микроэлементов в водах бассейна озера Соры-Челек/Николишин И.Я., Воронская Г.Н., Грошева Е.И., Роль В.Ф. и др.// Ядерно-физические

методы анализа в контроле окружающей среды: Труды II Всес. совещания, Рига, 20-22 апреля 1982.- Л.:Гидрометеоиздат, 1985. - С. 168-174.

238. Применение ядерно-физических методов анализа для определения содержания тяжелых металлов в морских водах в экспедиционных условиях/Вирцавс В.М., Грошева В.И.,Волобуева Е.В. Крюков Е.В. и др.//Мониторинг озонового загрязнения природных сред.- 1986.- № 3.- С.192-197.

239. Нейтронно-активационное изучение и мониторинг цинка, кадмия, ртути, кобальта, серебра и хрома в водах Азовского, Черного и Эгейского морей/Рябинин А.И., Салтыкова Л.В., Еркушов Ю.А., Барчук И.Ф.//Мониторинг озонового загрязнения природных сред. - 1986. - Вып. 3. - С. 198-205.

240. Перспективы применения многоэлементных экстракционно-нейтронно-активационных методов анализа для изучения и контроля качества морских вод/ Рябинин А.И., Барчук И.Ф., Салтыкова Л.В., Огородник А.Ф.// Тр. Гос. океанографич. ин-та. -1981.- Вып. 153. - С. 99-111.

241. Экстракционно-нейтронно-активационный метод определения ртути, сурьмы, кадмия, серебра, кобальта,цинка и хрома в воде Черного моря/Барчук И.Ф., Булкин В.С., Огородник А.Ф. и др.//Методики анализа морских вод:Тр.советско-болгарского сотрудничества.-Л.:Гидрометеоиздат, 1981.- С.83-90.

242. Грошева Е.И., Веверис О.Э.Суб- и суперэквивалентное изотопное разбавление как метод анализа озерных вод на следы ртути//Тезисы докладов Всесоюзной конференции по аналит. химии.-Минск, 1979. - С. 221-222.

243. Ruzicka J., Stary J. Substoichiometry in radiochemical analysis / Ed.Williams M.-Oxford:Pergamon Press,1968.-151 p.

244. Грошева Е.И., Банковский Ю.А., Веверис О.Э., Стурис А.П.// Изв. АН Латв. ССР. - 1980. - № 7. - С. 117-136.

245. Грошева Е.И. Стурис А.П., Банковский Ю.А. Определение следов кадмия в озерных водах методом изотопного разбавления //Тезисы докладов 3 Всесоюзной конференции по аналитической химии.- Минск, 1979. - С. 219-220.

246. Грошева Е.И., Банковский Ю.А., Веверис О.Э.//Изв. АН Латв. ССР. Сер. химическая.- 1977.- № 6. - С. 724-727.

247. Морозов Н.П. Переходные и тяжелые металлы в водах Северной

Атлантики//Тр. Гос. океанографич. ин-та.- 1975.- Вып. 127.
- С. 77-93.
248. Прокофьев А.К., Степанченко Т.В.//Тр.Гос.океанографич. ин-та.- 1981. - Вып. 163. - С. 34-41.
249. Мелкие млекопитающие в системе регионального экологического мониторинга/Безель В.С., Попов Е.В.,, Садыков О.Ф., Грошева Е.И. и др.//Техногенные элементы и животный организм (полевые наблюдения и эксперимент).-Свердловск,1986. - С. 3-13.
250. Ионометрия в анализе состава многокомпонентных водных систем/Цингарелли В.Г., Слоним В.З., Сенявин М.М., Крунчак В.Г. и др.//Определение нормированных компонентов в природных и сточных водах.- М.:Наука, 1987. - С. 101-106.
251. Огасян П.К., Калинев А.И., Лунев М.И. Хронопотенциометрия как электрохимический метод исследования и анализа//ЖАХ.- 1976. - Т. 31, № 1. - С. 121-142.
252. Баканов В.И., Захаров М.С. Инверсионная амальгамная хронопотенциометрия//Успехи химии.-1976.- Т.45, № 1. - С.2-28.
253. Гончаров Ю.А., Доронин А.Н. Бестоковая инверсионная хронопотенциометрия свинца на углеситаловом электроде//ЖАХ.- 1976. - Т. 31, № 5. - С. 897-901.
254. Доронин А.Н., Кабанова О.А. Инверсионная бестоковая хронопотенциометрия//Вольтамперометрия органических и неорганических соединений.- М.:Наука. -1985.- С.173-188.
255. Bersier P.M. //Anal.Proc. -1986.-Vol.24, N 2. - P. 44-49.
256. Smyth W.F., Goold L., Dadgar D., Jan M.R., Smyth M.R. // Amer. Lab. - 1983. - Vol.15, N 11. -P.113-114,116,119-122, 124,126.
257. Hernander L., Zapardiel A., Bermejo E., Perez Lopez J.A. // Quim. e ind. - 1985. - Vol. 31, N 3. - P. 191 - 198.
258. Lubert Karl-Heinz //Z.chem.-1981. - Bd.21, N6.- S.201-209.
259. Зебрева А.И., Матакова Р.Н., Жолдыбаева Р.Б. Сравнение полярогрфического и инверсионно-вольтамперометрического методов определения Cd и Zn в сточных водах//ЖАХ.-1983.-Т.38, № 5. - С. 942-944.
260. Nürnberg H.W. // Anal.chim.acta.-1984.-Vol.164,N1.-P.1-21.
261. Golimowski J., Sikorska A. // Chem. anal. (PRL). - 1983. - Vol. 28, N 4. - P. 411 - 420.
262. Курильчикова Г.Е., Демина Л.Л. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения Cu (II),Pb (II),

Cd (II) и Zn(II) в океанской взвеси//ЖАХ.- 1984.- Т. 39, № 2. - С. 2246-2248.

263. Greem D.G., Creem L.W., Page J.A., Polana J.S. van Loon .. // Can. J. Chem. - 1981. - Vol. 59, N 10. - P. 1476 -14..

264. Lo aclli C., Gagioli F., Bighi C., Landi S. //Magy. kem. folyorat. - 1984. - Vol. 90, N 10. - P. 448 - 453.

265. Pandya G.H. // Indian and East. Eng. - 1981. - Vol. 123, N 2. - P. 77 - 82.

266. Инверсионные электрохимические методы контроля загрязнений водных объектов/Боайнина Х.З., Ройтман Л.И., Ханина Р.М., Грузкова Н.А.//Химия и технология воды.- 1985.-Т.7, № 2. - С. 27-38.

267. Hatle M. // Chemisty.-1986.- Vol.80, N 8. - P. 808-820.

268. Piotrowiez S.R., Harvey G.R., Courant R.A., Boran D.A. // Trace metals sea water. Proc. NATO Adv. Res. Inst. Erice 30 March - 3 apr. 1981. - New York; London, 1983. - P. 699 - 717.

269. Nürnberg H.W., Valenta P. // Trace metals sea Water. Proc. NATO Adv. Res. Inst., Erice 30 March - 3 Apr., 1981, - New York; London. - 1983. - P. 671 - 697.

270. Nürnberg H.W. // Fresenius'Z. anal. Chem. - 1983. - Bd.316, N 6. - S. 557 - 565.

271. Nilson S.K., Lund W. // Mar. chem. - 1982. - Vol. 11, N 3. - P. 223 - 233.

272. Florence T.M. // Anal. chim. acta. - 1982. - Vcl. 141, N 1. - P. 73 - 94.

273. Flcrence T.M. // Anal. Proc. - 1983.-Vcl.20,N11.-P.552-554.

274. Sagberg P., Lund W. // Talanta. - 1982. - Vcl. 29, N 6. - P. 457 - 460.

275. Benes P., Cejchanova M. // Hydrochemia 83. Nove anal. metody chem. vcdy. Zb. prednas. 20 semin. Bratislava. - 1983. - P. 63 - 60.

276. Nakata R.O., Satoshi F.T. // Bull. chem. soc. Jap. - 1982. - Vol. 55, N 7. - P. 2283 - 2284.

277. Ven den Berg C.M.B. // Anal. Proc. - 1984. - Vol. 21, N 8. - P. 359 - 361.

278. Komosky-Lcvtics., Lovric M., Bramica M. // J. Electroanal. chem. - 1986. - Vol. 214, N 1-2. - P. 37 - 50.

279. Kramer Cees J.M., Guo-Hui Gu., Duinker Jan C. // Anal.chim. acta. - 1984. - Vol.164, N 1. - P. 167 - 170.
280. Gorman W.C., Skogerboe R.K., Davies P.H. // Anal. chim. acta. - 1986. - Vol. 1987, N 1. - P. 325 - 331.
281. Nelson A. // Anal. chim. acta. -1985.-Vol.169,N1.-P.273-286
282. Brainina Kh.Z., Khanina R.M., Roitman L.I. // Anal. Lett. - 1985. - Vol. A18, N 2. - P. 117 - 134.
283. Mart L. //Talanta. -1982.-Vol. 29, N 11B. - P.1035-1040.
284. Smart R.B., Stewart E.E. // Environ. Sci. and Technol. - 1985. - Vol. 19, N 2. - P. 137 - 140.
285. Брайнина Х.З., Грузнова Н.А., Ройтман Л.И. К вопросу разработки методик непрерывного контроля содержания тяжелых металлов в природных водах// Завод. лаборатория.- 1983.- Т. 49, № 9. - С. 11-13.
286. Alzand I.K., Langford C.H. // Can. J. chem. - 1985. - Vol. 63, N 3. - P. 643 - 650.
287. Выбор способа пробоподготовки для анализа природных вод на содержание Zn, Cd, Pb и Cu методом инверсионной вольтамперометрии: Деп. рукопись/ Хустенко Л.А., Волкова В.Н.,Захарова Э.А., Катюхин В.Е.; Томск. гос.ун-т.- 1984.- 6с.- (Рукопись деп. в ОНИИТЭх им. Черкассы, № 425хп-84Деп).
288. Nürnberg H.W., Valenta P., Mart L. u.a. // Fresenius'Z. anal. hem. - 1976. - Bd.282, N 4. - P. 357 - 367.
289. Valenta P., Sipos., Kramer J., Krumpen P., Rützel H. // FreseniusZ. anal. chem. - 1982. - Vol. 312, N 2. -P.101-103
290. Bond A.M., Heritage J.D., Thormann W. // Anal. chem. - 1986. . Vol. 58, N 6. - P. 1063 - 1066.
291. Gunasingham H., Ang K.P., Ngo C.C., Thiak P.C., et al. // J. Electroanal. chem. - 1985. - Vol.186, N 1-2. - P. 51-61.
292. Andruzzi R., Trazza A., Marrosu G. // Ann. chim. (Ital.). - 1983. - Vol. 73, N 5-6. - P. 321 - 332.
293. Волкова В.Н., Захарова Э.А., Хустенко Л.А. Выбор условий о оценка метрологических характеристик определения тяжелых металлов в природных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии с УФ-облучением // ЖАХ. - 1987.- Т.42, № 2. - С. 246-251.
294. Зебрева А.И., Матакова Р.Н., Жолдыбаева Р.В. Определение меди, цинка, свинца, марганца и железа в сточных водах ме-

тодом инверсионной вольтамперометрии//ЖАХ.- 1983.- Т.38, № 7. - С. 1325-1327.

295. Грузкова Н.А. Определение токсичных элементов в водах методом производной инверсионной вольтамперометрии //Завод.лаборатория. - 1982. - Т.48, № 1. - С. 12-15.

296. Инверсионно-вольтамперометрическое определение биологически активных микрокомпонентов в природных водах/Алешина Л.А. Быкова В.В., Каплин А.А., Мордвинова Н.М.//Анализ окружающей природной среды: Межвуз. сб.- Горький , 1980. - С.42-44

297. Алешина Л.А., Каплин А.А. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения Hg, As, Cu, Pb, Cd, In и Mn в поверхностных водах//Гигиена и санитария.- 1982.- № 1. - С. 41-42.

298. Захарова Э.А., Волкова В.Н., Даниэль Л.Я. Фотохимическая подготовка проб при анализе вод на содержание тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии с УФ-облучением//Завод. лаборатория.- 1987.- Т. 53, № 9.- С. 11-13.

299. Явлошевский А.Д.,Болдассаров К.Н. Определение кадмия в моделирующих природную воду растворах методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и предэлектролизом на стационарном ртутном электроде: Деп.рукопись/Томск. гос. ун-т.- 1984.- 6 с. (Рукопись деп. в ОНИИТЭхим. г. Черкассы. 25 окт. 1984г.

300. Курильчикова Г.Е., Николаева Т.Д., Жданов С.И. О возможности использования полярографии и вольтамперометрии для определения Cu , Pb, Cd и Zn в морской воде и донных осадках//Методы аналитического контроля окружающей среды: Материалы семинара.-М.:-1980.- С. 38-43.

301. Miwa Tamoo, Jin Li-Tong, Mizuike Atsushi// Mikrochim. acta. - 1984. . Vol. 3, N 3-4. - P. 259 - 264.

302. Abdullah M.J., Berg B., Klimek R. // Anal. Chim. acta. - 1976. - Vol. 84, N 2. - P. 307 - 317.

303. Gillain G., Dyckaerts G., Disteshe A. // Anal. chim. acta. - 1979. - Vol. 106, N 1. - P. 23 - 27.

304. Scarponi G., Capodaglio G., Cescon P. // Anal. chim. acta. - 1982. - Vol. 135, N 2. - P. 263 - 276.

305. Heggie D.T. // Tracc metals sea water Proc. NATO Adv. Res. Inst., Euke 30 March - 3 Apr. 1981. - New York; London, 1983. - P. 97 - 113.

306. Gustavsson I., Lundstrom K. // Talanta. - 1983. - Vol. 30, N 12. - P. 959 - 962.
307. Andruzzi R., Trazza A., Marrosu G. // Talanta. - 1982. - Vol. 29, N 9. - P. 751 - 756.
308. Andruzzi R., Trazza A., Marrosu G. // Anal. Lett. - 1982. - Vol. A15, N 19. - P. 1565 - 1584.
309. Liu Yanguo, Liu Fengzhi // Fenxi huaxue. - 1984. - N 1. - P.43-44.
310. Svensmark B. // Anal. chim. acta. - 1987. - Vol. 197, N 1. - P. 239 - 243.
311. Реутова Т.В., Доронин А.Н. Инверсионное вольтамперометрическое определение серебра (I) и свинца (П) в дождевой и речной воде//Определение нормированных компонентов в сточных водах.-М., 1987. - С. 141-143.
312. Vos L., Komy Z., Reggers G. et al. // Anal. chim. acta. - 1986. -Vol. 184, N 1. - P. 271 - 280.
313. Van den Berg C.M.G. //Anal. Lett. - 1984. - Vol. A17, N 19. - P. 2141 - 2157.
314. Guo Xuewen // Fenxi huaxue. - 1983. - N 5. - P. 362-364.
315. Frimmel F.H., Immerz A. // Fresenius'Z. anal. Chem. - 1980. - Bd 302, N 5. - S. 364 - 369.
316. Никулина И.Н., Галдобина Л.В., Малыхин А.П. Определение токсичных тяжелых металлов в питьевых водах инверсионной вольтамперометрией// Проблемы гигиены и эпидеминологии на железнодорожном транспорте и в транспортном строительстве. -М.:Транспорт, 1985.- С. 95-99.
317. Mart L., Nürnberg H.W., Dyrssen D. // Trace Metals sea Water. Proc. NATO Adv. Res. Inst., Ericl 30 March - 3 Apr., 1981. - New York; London, 1983. - P. 113 - 130.
318. Weidenauer M., Lieser K.H. // Fresenius'Z. Anal. Chem. - 1985. - Bd.320, N 6. - S. 550 - 555.
319. Балецкая Л.Г., Романенко Л.В., Катаева Н.А. Определение микроколичеств Pb и Cd в сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии//Изв.вузов. Химия и хим.технология. - 1983. - Т.26, № 1. - С. 33-35.
320. Пыщева Л.Л., Евстифеев М.М., Лисовина О.И. Определение ультрамалых количеств тяжелых металлов в промстоках и природных водах Волгодонского территориально-промышленного комплекса методом инверсионной вольтамперометрии //Изв. Северо

-Кавказ. научн.центра высш.шк. Серия Естеств. наук.-1985.
- № 4. - С. 3-5.
321. Nelson A., Mantoura R.F.C. // J. Electroanal. chem. - 1984. - Vol. 164, N 2. - P. 253 - 264.
322. Ostapezuk P., Valenta P., Nürnberg H.W. // J. Electrcanal. Chem. - 1986. - Vol. 214, N 1-2. - P. 51 - 64.
323. Kitamura Hideki, Okawa Kazunobu, Kuge Yoshio // J. chem. Soc. Jap. - 1979. - N 12. - P. 1702 - 1707.
324. Balcerzak J.J., Wolciechowski M. // Abstr. Pap. Pittsburgh. Conf. anal. Expo. Anal. chem. and Appl. Spectrose. Atlantic. City. New York. March 9 - 3, 1987. - Pittsburgh Pa, 1987. - P. 177.
325. Braun H., Metzoger M. // Fresenius'Z. Anal. chem. - 1985. - Bd 320, N 3. - S. 241 - 246.
326. Metzger M., Braun H. // Anal. chem. acta. - 1986. - Vol. 189, N 2. - P. 263 - 275.
327. Joga Sambamoorthy, Rao Talasila Prasada, Rao Collokota Prabnakara // Analyst. - 1985. - Vol. 110, N 1. - P.1361-1364.
328. Tanasa I., Vartiros J., Totiz N.D. // Rev. roum. dum. - 1985. - Vol. 30, N 8. - P. 679 - 687.
329. Leu M., Seiler H. // Fresenius'Z. Anal. chem. - 1985. - Bd 321, N 5. - S. 479 - 482.
330. Gustavsson J. // J. Electroanal. chem. - 1986. - Vol. 24, N 1-2. - P. 31 - 36.
331. А.С. 1300376 СССР, МКИ G01 N 27/48.
Способ приготовления пробы воды для вольтамперометрического анализа/ Каплин А.А., Образцов С.В., Мордвинова Н.М., и др.- № 3952665/31-25; Заявлено 30.07.85// Б.И., 1987.- № 12.

ГЛАВА 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ФОРМ РТУТИ

Г.М. Варшал, Т.С. Папина

Формы соединений ртути, сосуществующие в фазе раствора поверхностных вод, многообразны. Среди них элементная ртуть, ртуть (П) в ионной форме, комплексные соединения ртути (П) с неорганическими лигандами, главным образом хлоридные и гидроксокомплексы [I-4] , комплексные соединения с растворенными органическими веществами природных вод [I,5-7] , а также ртутьорганические соединения: метилмеркурхлорид, фенил-меркурхлорид, другие алкил- и арилртутные соединения [I-3,8,9] .

Среди сосуществующих форм ртути в природных водах наиболее токсичны для человека и биоты ртутьорганические соединения. В этой форме в пробах речных вод обнаружено до 46% от общего содержания ртути [IO] , в пробах нефильтрованных вод - до 63% [2], в донных отложениях оз. Онтарио до 6% метилртути от общего количества ртути. До 85-95% общего содержания ртути, обнаруженного в рыбах, представлено метилртутью [2] . Многие авторы отмечают, что реакция метилирования является одним из основных процессов трансформации соединений ртути (П) в водоемах [I-3,8, 9] , и именно эти процессы ответственны за вторичное поступление ртути в воду из донных отложений.

Различная токсичность сосуществующих форм соединений ртути в природных объектах - хорошо установленный факт. Поэтому получение количественных данных о главных формах существования ртути в природных объектах совершенно необходимо.

Работы в области количественного анализа сосуществующих форм ртути развивается в настоящее время в следующих главных направлениях: используются либо различия в способности этих форм к

восстановлению, либо различия в сорбционной способности и экстрагируемости.

Обычно свойства восстановительных систем регулируют измерением кислотности среды и состава восстановительных смесей. Так, в среде 2М H_2SO_4 хлорид олова восстанавливает только ионную форму ртути и её комплексы с неорганическими лигандами [II]. В I М $NaOH$ хлорид олова в присутствии меди (П) [II] и кадмия (П) [I2,I3] восстанавливает все формы ртути до элементной, и, таким образом, создается возможность атомно-абсорбционного определения суммарного содержания всех форм Hg. По разности валового содержания ртути и неорганических форм соединений ртути определяют долю ртути, связанную с органическими лигандами.

При изучении поведения ртутьорганических соединений было показано, что они восстанавливаются смесью $SnCl_2$ и $CaCl_2$ в среде 45% $NaOH$. Таким образом, по разности валового содержания ртути и неорганической ртути можно определить атомно-абсорбционным методом содержание метилртути в биологических материалах [I4].

Использование процедуры щелочного вываривания [I5], которая является модификацией метода, предложенного Ода и Инглом [I6], позволяет последовательно в пробе определять неорганические формы ртути (+ фенилртуть), а затем органические формы ртути. Последовательность операций в ходе анализа состоит в следующем.

Навеску образца помещают в сосуд, добавляют гидроксид натрия, сосуд плотно закрывают и нагревают на кипящей водной бане I5-30 минут. После охлаждения добавляют избыток азотной кислоты, раствор вновь охлаждают и переносят в сосуд для восстановления. После добавления восстановителя (I0% $SnCl_2$, 2% $CdCl_2$, 5% H_2SO_4) регистрируют сигнал, обусловленный ртутью неорганического происхождения (+ фенилртуть), а затем, после добавления избытка щелочи и барбатирования паров в аналитическую кювету, регистрируют сигнал, обусловленный ртутью органического происхождения.

Описанный метод определения различных форм соединений ртути [I5] сравнивали на примере 77 образцов рыбы с методом определения общего количества ртути, который включает кипячение с кислотой, окисление перманганатом калия и восстановление хлоридом олова (П). В случае содержания в рыбе ртути менее, чем I мг/кг, разница в результатах двух методов была незначительной. В иных случаях результаты, полученные по методу определения общего ко-

личества ртути, существенно превышали данные последовательного определения.

Поточная инжекционная система с атомно-абсорбционным окончанием успешно используется для анализа различных объектов окружающей среды на содержание ртути [17]. Здесь в качестве восстановителя при определении неорганических форм ртути применяется гидроксиламин олова (П) в щелочной среде, а при определении всех существующих форм ртути - $SnCl_2$ с добавкой Cd (П) в щелочной среде.

Как уже было отмечено выше (см. 2.1), все формы соединений ртути эффективно восстанавливаются растворами борогидрида натрия, в которые добавлены соли Fe (3+) [18]. Аналитические возможности применения данного восстановителя при определении ртути подробно рассмотрены в работе [19].

Обработка проб воды персульфатом калия с последующим восстановлением растворами гидроксиламина в присутствии хлорида натрия в щелочной среде обеспечивает количественное восстановление всех форм ртути до элементной. Исключение стадии окисления и введение в восстановительную смесь водных растворов ЭДТА позволяет восстановить до элементной ртути лишь её неорганические формы. В смеси водных растворов и хлорида олова (II) восстанавливаются неорганические формы ртути и арилртутные соединения. Далее в системе более сложного состава, включающей смесь растворов гидроксиламина, хлорида натрия, хлоридов олова (П) и кадмия (П) достигают количественного восстановления всех сосуществующих форм ртути, включая метилртуть. Вышеизложенный принцип использован в создании автоматических проточных систем, обеспечивающих определение различных форм ртути не менее, чем в 20 образцах вод в час с пределом обнаружения до 1 нг/л [20].

Для концентрирования смесей неорганической ртути, фенилртути и метилртути и последующего разделения этих смесей, выделенных из природных вод, большой интерес представляет метод сорбции в динамических условиях неорганических и органических соединений ртути на полиуретановой пене, предварительно обработанной 40%-ым раствором диэтилдитиокарбомата диэтиламмония в хлороформе. В динамических условиях при pH=2 и скорости потока воды 50 мл/мин этот сорбент извлекает из воды 97-99% ионных форм ртути, метил- и фенилртуть при содержании их в водах на микрограммовом уровне [21].

Наиболее распространенным методом концентрирования ртутьорганических соединений, в том числе и метилмеркурхлорида является экстракция их бензолом из растворов хлористоводородной кислоты. Впервые эта методика была предложена Гейджем [22] для экстракционного концентрирования следовых количеств фенил- и метилртути в биологических материалах. Концентрацию ртути в экстрактах он определял титриметрическим методом, используя в качестве титранта раствор дитизоната в четыреххлористом углероде с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ М. В точке эквивалентности оранжевая окраска хлороформного слоя, обусловленная присутствием дитизоната ртути, становится серой из-за наложения зеленой окраски непрореагировавшего дитизона. Предел обнаружения ртутьорганических соединений ниже I мкг. При экстракции бензолом соединений ртути из растворов хлористоводородной кислоты неорганические формы соединений ртути не экстрагируются, а ртутьорганические формы соединений экстрагируются практически количественно: 85--95% [22] .

Условия экстракции бензолом и другими растворителями были детально исследованы в работе [23] с помощью хлоридов метил-, этил- и метоксиэтилртути, меченных радиоизотопом ^{203}Hg: при экстракции из 0,I М растворов H коэффициент распределения для этилртути равен: при экстракции бензолом - 36,8; толуолом 27,4; ксилолом - 22,6 и диэтилбензолом - 15,5. Таким образом, бензол является лучшим из исследованных экстрагентов [24]. Экстракцию бензолом ртутьорганических соединений, а именно метил- и этилмеркурпроизводных, широко применяют при анализе вод [22,24,25] , почв [7,26] , донных осадков [22,25,27] и других биологических материалах [22,27-30] .

Все вышеперечисленные работы по концентрированию бензолом ртутьорганических соединений, в основном, отличаются методикой подготовки материала для анализа, которая, в свою очередь, зависит от природы анализируемых образцов [7,22,25 28,3I] .

Для определения индивидуальных ртутьорганических соединений в бензольных экстрактах применяют главным образом хроматографические методы: газовую хроматографию [22,24,25,28,3I,27,29,30, 32,33] , газо-жидкостную [34-36] и тонкослойную хроматографию [I2,37].

В работах [22,24,25,27-3I] предложены методы определения ультрамалых количеств $(CH_3Hg)X$ (X = Cl^-; Br^-; I^-) и $(CH_3)_2Hg$

в бензольных экстрактах. Анализы проводят с помощью газовых хроматографов разных конструкций. В качестве стационарной фазы используют 5% циклогександиметанолсукцинат (HI-EFF-8BP), адсорбированный на Anacrom ABS, 20% карбовакс на хромосорбе P [33], 5% неопентилгликольсукцинат на хромосорбе марки W-AW-PMeS [37] и другие. Количественную оценку соответствующих веществ проводят путем сравнения высот пиков образцов и стандартов.

Методом газовой и газо-жидкостной хроматографии можно определить как органические, так и неорганические формы ртути. Для этого после определения ртутьорганических соединений неорганические формы ртути переводят в ртутьорганические соединения обработкой образца ароматическими сульфинатами [35], металлоорганическими реагентами [36] или триметилсмелильными производными [34].

При использовании тонкослойной хроматографии неорганическую, моноалкил- и арилпроизводные ртути экстрагируют растворами дитизона в хлороформе и дитизонатные комплексы различных форм ртути разделяют на пластинке со слоем окиси алюминия, обработанной раствором NaOH (толщина слоя 20 мкм). В качестве подвижной фазы используют четыреххлористый углерод. В работе [37] ртуть экстрагируют бензолом, в экстракт добавляют очищенный раствор дитизона в хлороформе и концентрируют экстракт под струей воздуха до объема 0,I-0,2 мл. Растворы хроматографируют на пластинах Силуфол, используя в качестве растворителя смесь гексана и ацетона (4:I), Дитизонатные комплексы различных форм ртути характеризуются следующими значениями R_f : дитизонат ртути (II) - 0,26±0,02, дитизонатный комплекс фенилртути - 0,45±0,02; дитизонат метоксиэтилртути - 0,49±0,02, дитизонат метилртути - 0,54±0,02 , дитизонат этилртути - 0,57±0,02. Дитизонатные комплексы ртутьорганических соединений имеют ярко-оранжевую окраску. Ввиду этого количественную оценку их концентраций в зонах можно произвести "in situ" путем визуального сравнения интенсивности окраски зон стандартных растворов и образцов. Наиболее современным вариантом метода является элюирование соединений ртути из зон, с последующим атомно-абсорбционным определением ртути.

Для определения форм ртути в водах применяют и колоночную (жидкую) хроматографию. Инжекционная колоночная хроматография в сочетании с атомно-абсорбционной спектрофотометрией [38] позволяет определять последовательно неорганические формы ртути, метилртуть, этилртуть и алкены ртути. В качестве элюента для алкенов

ртути используется раствор ацетонитрила, воды и H_2SO_4; а для неорганических форм и алкил-соединений ртути – 0,2 М раствор цистеина в 0,02 М уксусной кислоте. Для разделения элюированных вместе неорганических форм Hg и алкилртути используют сочетание восстановителей $NaBH_4$ в щелочной среде и сернокислый раствор $SnCl_2$.

Таким образом, разрабатываемые в настоящее время методы разделения и определения различных сосуществующих форм ртути могут быть использованы при экологических исследованиях процессов комплексообразования, биотрансформации и аккумуляции этого металла в водоеме и биоте и тем самым способствовать грамотному проведению природоохранных мероприятий.

Литература

I. Прокофьев А.К.//Успехи химии.-I98I.-Т.50,№ I.-С.54-84.
2. Florence T.M., Batley G.B. // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. - 1980. - Vol. 9, N 3. - P. 219 - 221, 285 - 296.
3. Florence T.M. // Talanta.-1982.-Vol. 29, N 5.-P. 345-364.
4. Morel F., McDuff R.E., Morgan J.J. // Trace Metals and Metal-organic Interactions in Natural Waters / Ed. Singer P.C. Michigan:Ann Arbor Sci.Publ.Inc., 1974. - P. 157 - 200.
5. Варшал Г.М., Буачидзе Н.С.//ЖАХ.-I983.- Т.38, № I2.- С. 2155 2155-2I67.
6. Варшал Г.М.//Методы анализа природных и сточных вод.-М.: Наука, I977.- С. 94-I07
7. Mantoura R.F.C., Dicson A., Riley S.P. // Estuarina and Coastal Marine Sci. - 1978. - Vol. 6. - P. 387 - 395.
8. Jernelöv A., Landner L., Larsson T.I. // Water Pollution Control Federations.- 1975.-Vol. 47, N 4. - P. 810 - 822.
9. Strohal P., Huljev D. // Proc. Simp. Nucl. Tech. Environ Pollut. Publ. IAEA. - Vienna, 1970. - P. 439.
I0. Ohsava K., Fuzikawa K., Imaeda K. // Bunseki Kagaku. - 1981. - Vol. 30, N 5. - P. 305 - 315.
II. Умедзаки Йосима Ивамото Кадзуко/Бунсэки катаку.-I97I.-Т.20 № 2. - С.I73-I79.
I2. Harsanyi E.G., Polos L., Besur L. // High Sci. Instrum. - 1976. - N 36. - P. 13 - 17.
I3. Magos L. // Analyst. - 1971. - Vol. 96, N 1149. - P. 847-853.
I4. Hawley I.E., Ingle I.D. // Anal. Chem. - 1975. - Vol. 47, N 4. - P. 719 - 729.
I5. Surma-Aho K., Paasivirta J. // Chempsphere. - 1986. - Vol. 15, N 3. - P. 353 - 372.
I6. Ada C.E., Single I.D. // Anal. Chem. - 1982. - Vol. 53, N 13. - P. 2030 - 2033.
I7. Distribution and transport at pollutants in flowing water ecosystems. - Ottawa, 1977. - 166 p.

18. Morita Hideoski, Shimomura Shigere, Mitsuhashi Takao // Bunseky kagaky. - 1978. - Vol. 27, N 10. - P. 666 - 668.
19. Böhnke M.Z. // Chem. für Lab. und Betr. - 1986. - Bd.37, N 12. - S. 619 - 625.
20. Изразль Ю.А., Николашин И.Я., Воронская Г.Н. Определение антропогенного вклада в загрязнение природной среды и ядерно-физические методы анализа//Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды: Труды Ш Всесоюз. совещ.-Л.:Гидрометеоиздат.- 1987.-С. 21-31.
21. Braun T., Abbas M.N., Bakos L., Elek A. // Anal. Chim. Acta. - 1981. - Vol. 131, N 2. - P. 311 - 314.
22. Cage I.C. // Analyst. - 1961. - Vol.86, N 1024. - P.475-459.
23. Kosta L., Ravnik V., Byrne A.R. // J. Radioanal. Chem. - 1978. - Vol. 44, N 2. - P. 317 - 332.
24. Cappon S., Smith S.C. // Anal. Chem. - 1977. - Vol. 49, N 3. - P. 365 - 369.
25. Kaly I.A., Shults, Wilbur D. // Anal. Chim. Acta. - 1973. - Vol. 64, N 2. - P. 235 - 241.
26. Rogers R.D. // J. Emrron. Quality. - 1977. - Vol. 6, N 4. - P. 463 - 467.
27. Westoo G. // Acta Chem. Scand. - 1967. - Vol. 21, N 7. - P. 1790 - 1800.
28. Burg R.V., Farris F., Smith I.C. // J. Chomatogr. - 1974. - Vol. 97, N 1. - P. 65 - 70.
29. Westoo G. // Acta Chem. Scand. - 1968. - Vol. 22, N 7. - P. 2277 - 2280.
30. Westöö G. // Acta Chem. Scand. - 196_. - Vol. 20, N 8. - P. 2131 - 2137.
31. Cappon S., Smith S.C. // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1978. - Vol. 19, N 5. - P. 600 - 607.
32. Rogers R.D. // J. Environ. Quality. - 1976. - Vol. 5, N 4. - P. 454 - 459.
33. William E.L., Grossman S.I. // Anal. Chim. Acta. - 1972. - Vol. 60, N 2. - P. 447 - 449.
34. Lomes P., Nickless G. // J. Chromatogr. - 1974. - Vol. 89, N 2. - P. 201 - 208.
35. Mushak P., Tibbets F.E., Zarnegar P., Fisher G. // J. Chromatogr. - 1973. - Vol. 87, N 1. - P. 215 - 226.

36. Jarnegar P., Mushak P. // Anal. Chim. Acta. - 1974. - Vol. 69, N 2. - P. 389 - 407.

37. Ермаков В.В.//Методические указания о дифференцированном определении ртути и ртутьорганических пестицидов в биологических материалах, об определении Сайфоса и Бавудина в трудном материале.-М.; 1982.- С. 6-10.

38. Fujita M., Takabatake E. // Anal. Chem. - 1983. - Vol. 55, N 3. - P. 454 - 457.

ГЛАВА 4

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ И РЯДА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Г.П. Трошкова, И.Г. Юделевич

Анализ биологических объектов различного происхождения - актуальная задача аналитической химии, которая осложняется многообразием форм существования органической материи. Для унификации анализируемых объектов с успехом используют разные методы разложения органической матрицы, из которых можно выделить два основных способа озоления образцов: I) высокотемпературное сухое озоление с последующим растворением остатка в растворах минеральных кислот; 2) мокрое озоление в концентрированных минеральных кислотах.

Температура и время сухого разложения зависят от природы органической матрицы. Обычно используемое время озоления от 2 до 24 часов при температуре 550-600°С. Во время сухого высокотемпературного озоления некоторые элементы могут быть потеряны вследствие высокого давления паров металлов и их оксидов при температуре озоления, а в ряде случаев из-за улетучивания элементов в виде металлоорганических соединений [I]. Для увеличения скорости разложения иногда рекомендуется добавлять нитраты магния или алюминия [2].

Снижение температуры до ≤ 200°С при мокром озолении уменьшает вероятность улетучивания элементов. Однако озоление мокрым способом не исключает возможности загрязнения образца за счет применяемых реактивов, требует использования концентрированных кислот. Для озоления биологических материалов используют различные кислоты и смеси кислот (азотной, серной, хлорной и др.) [3].

Для определения Hg, Cd, Pb, Cr, As, Se, Sb, Bi мокрое озоление биологического образца проводят, помещая пробу в колбу Эрленмейера и нагревая 5-I0 мин. при I20°С в смеси концентрирован-

ных азотной и соляной кислот, добавляя по каплям 30% раствор H_2O_2. После разложения основной части органической матрицы добавляют концентрированную соляную кислоту, температуру повышают до 180°С при добавлении 30% раствора H_2O_2. Упарив пробу до объема ~ 0,5 мл, остаток растворяют в 6 М HCl до заданного объема и анализируют. Методом радиоактивных индикаторов установлено, что при таком спс обе озоления потери определяемых элементов аналитически незначимы [4]. Разработан метод полного мокрого озоления биологических материалов, пищевых продуктов для последующего количественного определения следов ртути, основанный на нагревании пробы со смесью особо чистых HNO_3 и $HClO_4$ в закрытом кварцевом сосуде при температуре ≤ 200°С 5 . Продолжительность разложения зависит от типа анализируемого материала: для разложения биологических жидкостей и тканей и растительных материалов требуется ~ 1.5 часа, для жиросодержащих материалов - 3 часа. Полное разложение жиросодержащих проб достигается только в закрытых сосудах при небольшом избыточном давлении.

Для сокращения в,емени кислотного разложения биологических и растительных проб герметизированный сосуд из фторпласта нагревают с помощью СВЧ-излучения (2450 МГц; 600 вт). Процесс полного разложения биологических и растительн х проб (0.25-0.5 г) в среде HNO_3 происходит при температуре 160-180°С в течение 6-10 мин. [6] . Так, для определения Cu, Zn, Fe методом пламенной ААС минерализацию проб цельной крови проводят с помощью микроволновой печи в варианте проточно-инжекционного анализа [7.

Избежать применения $HClO_4$ при разложении биологических материалов позволяет использование смеси азотной кислоты и нитрата магния при нагревании [8].

Оптимальные концентрации микроэлементов в биологических материалах, а также их токсичность зависят не только от абсолютной концентрации следового элемента, но и от соотношения с концентрациями других элементов. Поэтому при анализе биологических объектов широкое применение находят многоэлементные методы анализа: атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, нейтронно-активационный. В настоящем обзоре освещены аналитические возможности данных методов для анализа биологических объектов.

4.1. Атомно-абсорбционные методы

Наибольшее распространение при определении микроэлементов в биологических объектах получили атомно-абсорбционные методы. Возможности атомно-абсорбционной спектроскопии при определении микроэлементов в биологических образцах, конкретные методики по определению ряда элементов представлены в монографиях [2,9].

Биологические материалы имеют сильную вариацию следовых и ультраследовых элементов. Например, в сыворотке крови основные элементы (Na, Ca, K, Mg) содержатся в концентрациях n·г/л, содержание Cu, Fe, Zn n·мг/л, содержание остальных микроэлементов значительно ниже [10].

Определение основных и некоторых следовых элементов в биологических жидкостях (моча, сыворотка, цельная кровь, спинно-мозговая жидкость) возможно прямым атомно-абсорбционным методом после разбавления образцов буферным раствором.

После простого разбавления сыворотки крови водой определяют в ней содержание меди, железа и цинка. Распыление неразбавленных растворов приводит к засорению горелки и распылительной системы, нестабильному горению пламени. Для определения меди и железа сыворотку разбавляют в два раза, для определения цинка в десять раз [11]. В качестве образцов сравнения используют как чистые растворы, так и растворы с добавкой органической основы, например, полиглюкина.

Применение буферного разбавления позволяет устранить влияние мешающих элементов, снизить пределы обнаружения, улучшить воспроизводимость анализа.

При определении микроэлементов в биологических образцах химически модифицируют матрицу, добавляя в неё ЭДТА, H_2SO_4 [12], $LaCl_3$[9], тритон Х-100 [13,14].

Для уменьшения фоновой абсорбции обусловленной неорганической солевой матрицей при определении кадмия в биологических материалах используют смесь нитрата палладия и нитрата аммония [15].

Этот модификатор позволяет проводить прямое определение кадмия в крови, сыворотке и моче с пределами обнаружения 0.4;0.14; 0.10 мкг/л соответственно. Смесь нитрата палладия с нитратом магния служит универсальным модификатором для определения ряда элементов и имеет следующие преимущества: позволяет использовать довольно высокую температуру пиролиза (800-850°С); моди-

фикатор не дает возможности чрезмерной абсорбции фона; палладий высокой чистоты доступен. Представляет интерес работа [16], в которой при определении низких концентраций золота в биологических образцах рекомендуют использовать в качестве модификаторов аминокислоты.

Снижение пределов обнаружения возможно за счет увеличения длины поглощающего слоя пламени, модернизации методов распыления. В работе [17] дл. снижения пределов обнаружения Pb и Cd в крови, Cu и Zn в сыворотке крови, Cd, Cu и Pb в моче при определении методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии предложено устанавливать над горелкой кварцевую трубку с продольной щелью, направленной вниз. Наличие разрезанной трубки над горелкой способствует увеличению времени пребывания атомов в зоне светового луча лампы с полым катодом и приводит к увеличению чувствительности. Конструкция кварцевой трубки описана в [18].

Изменением формы абсорбционной ячейки, применением вихревого смесителя, оптимизацией расхода газа, объема сосуда для восстановления и уменьшением "мертвого объема" системы удалось повысить чувствительность определения ртути в пять раз, и определять ртуть с пределом обнаружения 0.7 нг и относительным стандартным отклонением 0.03 [19].

В большинстве работ используют следующую схему атомно-абсорбционного анализа биологических материалов: озоление (мокрое или сухое), переведение микроэлементов в раствор, атомно-абсорбционное определение беспламенным методом в графитовой печи, либо в пламени с предварительным концентрированием элементов. По такой схеме выполнены определения микроэлементов в различных биологических образцах. Так, в работе [20] проведено определение Cu и Zn в тканях крыс. Измельченные образцы пробы обрабатывали смесью 70%-й HNO_3, 70% $HClO_4$ и дистиллированной воды (I:I:I) и кипятили до потемнения растворов. Затем растворы упаривали до объема ≥ 2 мл и охлаждали. При охлаждении выпадает белый мелкокристаллический осадок, который растворяли в воде. Определение проводили в воздушно-ацетиленовом пламени по линиям 324.8 и 213.9 нм соответственно.

Разложение образцов ткани в азотной кислоте при нагревании (80°C) с последующим разбавлением остатка в воде позволяет определить Cd, Cu, Pb и Zn с пределами обнаружения 0.16; 0.2; 0.4 и 1,0 мкг/л и относительным стандартным отклонением 0.009; 0.08

и 1.0 мкг/л и относительным стандартным отклонением 0.009;0.086; 0.095; 0.009 соответственно [21].

Пробы биологических материалов после озоления и переведения микроэлементов в раствор имеют сложный солевой состав. Исследование взаимовлияния различных микроэлементов при их определении в сыворотке крови методом беспламенной атомной абсорбции с графитовым атомизатором показало снижение атомной абсорбции Mn в присутствии Ca и Na, и атомной абсорбции Zn в присутствии Fe и Cr [22].

На определение ртути атомно-абсорбционным методом с восстановлением хлоридом олова оказывает влияние Se и Te в результате образования селенида (теллурида) ртути в анализируемом растворе, что препятствует поступлению атомов ртути в газовую фазу [23].

Для учета или подавления неселективного поглощения при определении микроэлементов в пробах биологических материалов применяют разные методы: I) метод добавок, 2) использование модификаторов, 3) разбавление растворов.

Для снижения пределов обнаружения микроэлементов используют сочетание атомно-абсорбционной спектрометрии с эфф ктивными способами концентрирования - экстракцией, ионным обменом, соосаждением, сорбцией [24].

Многие следовые элементы присутствуют в биологических образцах на уровне 10^{-9} г/г и ниже [25]. Использование химического способа концентрирования в анализе биологических объектов осложняется присущими им специфическими свойствами: анализируемые объекты сложны по составу, часто могут быть представлены только небольшими пробами.

По простоте исполнения, аппаратурному оформлению, степени абсолютного концентрирования наиболее предпочтительным является метод соосаждения. Концентрирование с органическими соосадителями проводят следующим образом: анализируемую пробу минерализуют, устанавливают в растворе pH, необходимую для образования соосаждаемого соединения элемента с органическим реагентом, добавляют органический реагент (8-оксихинолин, дитизон), а затем 5-20%-й спиртовый или ацетоновый раствор органического соосадителя (β-нафтол, дифениламин, фенолфталеин, 2,4-динитроанилин и др.). Выпадая в осадок соосадитель захватывает труднорастворимые соединения определяемых элементов (8-оксихиноменаты, дитизонаты и др.). Осадок отфильтровывают, озоляют и определяют

сконцентрированные микроэлементы.

Предложена методика определения кадмия, представляющего в последнее время из-за токсичности его соединений повышенный интерес, в биологических объектах, растениях, водах, почвах, породах, содержащих до 30% Fe. Методика основана на концентрировании кадмия соосаждением в виде дифенилгуанидиниевой соли комплекса с кадионом C, 2,4-динитроанилином. При pH 9.0-10.4 кадион C образует с кадмием растворимое в воде комплексное соединение, которое соосаждается при введении в раствор катиона дифенилгуанидиния. После озоления аналитического концентрата и растворения солевого остатка кадмий определяют атомно-абсорбционным методом [26].

Большое распространение для концентрирования следовых элементов биологических образцов получили ионно-обменные и хелатные смолы. В работе [27] описана методика концентрирования следов Cd, Co, Cu, V и Zn в биологических материалах на колонках с анионообменной смолой Amberlite G 400 в SCN^--форме. Одновременное элюирование всех элементов проводят 2M $HClO_4$. Использование хелатных смол для концентрирования следовых элементов из образцов мочи и для уменьшения влияния щелочных и щелочноземельных элементов рассмотрено в [28,29]. Селективность хелатных смол обусловлена главным образом природой введенных функциональных аналитических групп и условиями сорбции.

Метод сорбционного концентрирования тяжелых металлов (Cd, Co, Cu, Bi, Ni, Pb, Zn, Tl, In) с применением полимерного тиоэфира в присутствии диэтилдитиокарбамината натрия применен при анализ биологических материалов, золы растений, воды [30]. Биологические пробы анализировались после минерализации смесью концентрированных азотной и хлорной кислот. К достоинству предложенного метода концентрирования авторы относят возможность простого и быстрого выделения микроэлементов Cd, Co, Cu, Bi, Ni, Pb, Zn, Tl и In из сложных по составу растворов, содержащих высокие концентрации щелочных и щелочно-земельных металлов.

Экстракционное концентрирование микроэлементов проводят с использованием диэтилдитиокарбамината натрия, дитизона, 8-гидроксихинолина, купферона и других соединений.

Для определения никеля в биологических объектах (сыворотка и плазма крови, цельная кровь, моча, пот, слюна, волосы, легкие, печень, почки) предложена методика экстракции никеля в экстрак-

ционной системе тетраметилендитиокарбаминат аммония метилизобутилкетон [31]. Концентрирование позволяет проводить определение никеля с пределом обнаружения 0.2 мкг/л или 0.4 мкг/кг исходной ткани.

Экстракцией ртути (Hg^{2+}) из 2 М раствора азотной кислоты раствором 0-изопропил-N-метилкарбамина в хлороформ определяют ртуть на фоне других металлов (Cu, Cd, Ca, Fe, Pb, Zn, Co, Ni, Tl) [32].

При определении молибдена с пределом обнаружения 0.1 мкг/л используют экстракцию Mo-комплекса с бензогидрооксаминовой кислотой в гексанол [33].

Методика определения свинца, кадмия, хрома, ртути в биологических образцах представлены в публикациях [34,35,36,37].

4.2. Атомно-эмиссионные методы

Все большее использование при определении микроэлементов в биологических образцах получают атомно-эмиссионные методы, обладающие высокой чувствительностью, экспрессностью определения, возможностью одновременного определения большого числа элементов. Трудности при применении атомно-эмиссионных методов связаны с разнообразием состава и отсутствием стандартных биологических образцов, сложностью процесса испарения и возбуждения атомов в источнике света, а также и тем, что содержание многих элементов лежит на границе чувствительности прямых атомно-эмиссионных методов, что требует предварительного концентрирования микроэлементов.

Так как метод спектрального анализа является относительным, то правильность получаемых результатов определяется качеством применяемых образцов сравнения. Возможно увеличение погрешности определения микроэлементов в 2-4 раза из-за несоответствия образцов сравнения и проб по физико-химическим характеристикам [38]. Необходимого соответствия образцов сравнения и проб достигают двумя путями а) использованием пробы биологического материала, содержание микроэлементов в которой определено другими методами, или спектральными методами в нескольких лабораториях; б) приготовление образцов сравнения на искусственной основе, соответствующей исследуемым объектам [38]. В монографии [39] предложено два варианта приготовления образцов сравнения при анализе сыворотки таким образом, чтобы состав их был близок к составу

сыворотки как по неорганической, так и по органической составляющей. В первом случае образцы сравнения готовились на основе продукта конденсации глюкозы, мочевины, гликоля и хлороформа в качестве антикоагулятора. Во втором случае готовились образцы сравнения, содержащие Na^+, Cl^-, HCO_3^- в лимонной кислоте. Содержание O, H, C и N в образцах сравнения, приготовленных таким образом, соответствовало содержанию элементов в сыворотке.

На основе смеси солей $NaCl$, K_2CO_3 и CaO были приготовлены образцы сравнения для определения хрома в щитовидной железе [40]. Аналогичные приемы используются при анализе других биологических объектов [26,41] и позволяют определять микроэлементы прямым спектральным методом с возбуждением атомов в дуге постоянного тока с пределами обнаружения $\sim 10^{-4}$%.

Повышение чувствительности атомно-эмиссионного определения микроэлементов возможно за счет использования других источников возбуждения: полый катод, плазменный генератор. В публикациях [42,43,44] описано определение микроэлементов в биологических образцах с использованием разряда в полом катоде и показано, что чувствительность определения при использовании полого катода повышается на 1-2 порядка, при этом в 3-4 раза уменьшается коэффициент вариации [45].

В работах [46,47,48,49] рассмотрено применение атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой при анализе биологических и биогеохимических материалов (растительные и животные ткани, пищевые продукты, биологические жидкости, почвенные вытяжки и т.д.), а также вопросы подготовки биологических материалов к анализу и способы снижения и устранения матричных эффектов.

Более универсальным способом снижения пределов обнаружения является создание комбинированных химико-спектральных методов, позволяющих снизить пределы обнаружения на 1-2 порядка. Использование химико-спектральных методов дает возможность не только повышения чувствительности определения, но и унификации образцов сравнения. Приемы концентрирования и разделения элементов перед их определением изложены в монографиях [50,51]. Вопросы отделения ртути от других элементов подробно рассмотрены в [52], где показано, что ртуть может быть экстрагирована в виде её

внутрикомплексных соединений (хелатов), галогенидных и роданидных соединений, галогенидных соединений с основными красителями

4.3. Нейтронно-активационный анализ

Преимущества использования нейтронно-активационного метода для определения микроэлементов в биологических образцах связаны с возможностью многоэлементного анализа, высокой чувствительностью, минимальной подготовкой образца, что уменьшает возможность загрязнения во время процедуры анализа. Указанные преимущества создают необходимые предпосылки для внедрения данного метода в практику медико-биологических исследований, хотя нейтронно-активационный анализ все ещё остается малодоступным и дорогостоящим.

Внедрение нейтронно активационного анализа в практику медико-биологических исследований также сдерживается отсутствием паспортизированных биостандартов. В работах [53,54] в качестве стандартных образцов используют синтетические многоэлементные стандарты на основе фенолформальдегидной смолы. Опыт использования международных и отечественных биостандартов при ядерно-физических измерениях концентраций элементов в медико-биологических исследованиях обобщен в [55].

Нейтронно-активационный анализ биологических материалов может осуществляться двумя путями: I). Без предварительного разделения определяемых микроэлементов; 2). С разделением определяемых элементов на отдельные элементы или группы химическими методами. Такой путь более длителен, трудоемок, но обладает и большей чувствительностью.

Так, для определения ртути в печени проводят мокрое разложение облученного образца смесью серной и азотной кислот с последующей количественной экстракцией ртути в толуол из IO M H_2SO_4 -0.025 M KJ среды. После отмывки органической фазы раствором IO M H_2SO_4 - 0.005 M KJ , иодид ртути реэкстрагируют в 0.034 M ЭДТА, определение проводят по ^{197}Hg [56]. В медицинских и косметических средствах ртуть определяют с пределом обнаружения IOO пкг. Анализируемые пробы заворачивают в алюминиевую фольгу и запаивают в кварцевые ампулы. После облучения в нейтронном потоке $4\cdot10^{12}$ н/см^{2}С в течение 72 часов, проводят радиохимическое выделение ртути и измеряют её радиоактивность [57].

Методика определения следов меди в биологических образцах с

пределом обнаружения 9.5 нг и относительным стандартным отклонением 0.01-0.03 включает радиохимическое выделение меди из облученной пробы посредством субстехиометрической экстракции меди в виде комплекса с 2-меркаптобензотиазолом [58].

Элементный анализ биологических материалов ИНАА с короткоживущими радионуклидами серьезно ограничен присутствием ^{24}Na и ^{38}Cl. Присутствие радиоизотопов ^{24}Na и ^{38}Cl увеличивает пределы обнаружения таких элементов, как K, Mg, Mn и Br (в случае определения Br по радиоизотопу Br^{80}) [59]. Наличие больших количеств натрия и хлорида в биологических образцах делает необходимым выделение этих элементов из образцов до или после облучения. [60].

Оценка возможностей нейтронно-активационного анализа при определении элементного состава растений и биологических объектов животного происхождения приведена в [26]. Авторы предлагают использовать в качестве одного из способов оценки принципиальных возможностей нейтронно-активационного анализа биологических объектов сопоставительный анализ величины предела обнаружения элемента и его концентрации в анализируемой пробе.

Вопросы применения ИНАА в биологии и медицине освещены в монографиях [61,62], в работах [63,64,65,66].

Из вышесказанного ясно, что наиболее информативным методом анализа биологических объектов является нейтронно-активационный анализ. Однако этот метод малодоступный и дорогостоящий, что не позволяет широко использовать его в медико-биологических исследованиях.

Атомно-абсорбционные и атомно-эмиссионные методы могут быть реализованы практически в любой лаборатории. Несмотря на доступность последних, многие следовые элементы в биологических образцах не могут быть определены прямым атомно-абсорбционными и атомно-эмиссионными методами.

При анализе биологических объектов часто используют предварительное концентрирование и разделение элементов. Комбинированные методы, сочетающие предварительное концентрирование с высокочувствительными инструментальными методами, снижают пределы обнаружения микроэлементов на 1-2 порядка, что является очень важным для решения ряда задач медицины, биологии, биотехнологии и контроля объектов окружающей среды.

Литература

I. Wurts L., Smeyers-Verbeke, Massary D.L. // Clin. Chim. Acta. - 1976. - Vol. 72, N 2. - P. 405 - 407.
2. Loon J.C. van. Selected methods of trace metal analysis: Biological and environmental samples. - New York a.o. Wiley, 1985. - (Chemical analysis, vol. 80).
3. Hill A.D., Patterson K.J., Veillon G., Morris E.R. // Anal. Chem. - 1986. - Vol. 58, N 11. - P. 2340 - 2342.
4. Haas H.F., Krivan V. // Talanta. - 1984. - Vol.31,N4.-P.307-309.
5. May K., Stoeppler M. // Fresenius'Z.anal. Chem. - 1984.- Bd.317, N 3-4. - S. 248 - 251.
6. Kingston H.M., Jassie L.B. // Anal. Chem. - 1986. - Vol. 58, N 12. - P. 2534 - 2541.
7. Burquera M., Burquera I.L., Alacron O.M. // Anal. Chim. Acta. - 1986. - Vol. 179, N 1. - P. 351 - 357.
8. Hansson L., Petterson J., Ake Olin // Talanta. - 1987. - Vol. 34, N 10. - P. 829 - 833.
9. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия.- М.:Мир, 1976, - 356 с.
IO. Viellon C., Lewis S.A., Patterson K.I. et al. // Anal. Chem. - 1985. - Vol. 57, N 11. - P. 2106 - 2109.
II. Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине: Тезисы докл. УIII Всес. конф. Ивано-Франковск. 1978. - Т. 2. - 254 с.
I2. Slawin W., Carurich G.R., Mauning D.C. // Anal. Chem. - 1982. - Vol. 54, N 2. - P. 621 - 625.
I3. McAnghey I.I., Smith N.I. // Anal. Chim. acta. - 1987. - Vol. 193, N 1. - P. 137 - 146.
I4. McDonald C., Tessmer D. // Microchem. J. - 1987. - Vol. 35, N 2. - P. 227 - 231.
I5. Huefeng Jin, Gerhard Schard Schlemmer, Welz B. // Anal. Chem. - 1987. - Vol. 59, N 10. - P. 1462 - 1466.

16. Matthews D.O., McGahan M.C. // Spectrochimica acta. - 1987. - Vol. 42B, N 7. - P. 909 - 913.
17. Brown A.A. // Analyst. - 1985.-Vol. 10, N 6. - P. 579 -581.
18. Brown A.A. // Analyst. - 1983. - Vol.108,n 1290.-P.1159-1166.
19. Whiteside P.I., Dymott T.C., Küllmer G. // Chem. für Lab. und Betr. - 1985. - Bd.36, N 1. - S. 21 - 24.
20. Marrela Mauro, Milanino Roberto // Atom. spectrosc. - 1986. - Vol. 7, N 1. - P. 40 - 42.
21. Tinggi V., Maher W. // Microchem. J. - 1986. - Vol. 33, N 3. - P. 304 - 308.
22. Favier A., Ruffieux D., Arnaud J. // Nutr. Res. - 1985. - N 1. - P. 63 - 70.
23. Дидоренко Т.О., Зелюкова Ю.В., Волкова Е.А. и др.//ЖАХ.- 1984.- Т. 39, № II. - С. 2023-2026.
24. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. -М.: Химия, 1982. - 288 с.
25. Claude Veillon // Anal.Chem.-1986.- Vol. 58, N8.- P. 851-852.
26. Биологическая роль микроэлементов.-М.:Наука, 1983.-238с.
27. Kiriyama T., Kuroda R. // J. Chromatogr. - 1986. - Vol. 21, N 1. - P. 12 - 15.
28. Barnes R.M., Geuna J,S. // Anal. Chem. - 1979. - Vol. 51, N 7. - P. 1065 - 1070.
29. Miyasaki A., Barnes R.M. // Anal. Chem. - 1981. - Vol. 53, N 2. - P. 299 - 304.
30. Назаренко И.И.//ЖАХ.-1985.- Т. 40, № 2. - С. 2129-2133.
31. Sunderman F. // Environ. carcinogens selec. meth. anal. - 1986. - Vol. 8. - P. 319 - 334.
32. Donard O., Pedemay Ph. // Anal. Chim. Acta. - 1983. - Vol. 153, N 1. - P. 301 - 305.
33. Eriscon S.P., McHalsky M.L., Jeselskis B. // Talanta. - 1987. - Vol. 34, N 2. - P. 271 - 276.
34. Delves H.T. // Analyst.-1970. - Vol. 95, N 1129.-P.431-440.
35. Hodges D.J. // Analyst.-1977. - Vol.102, N 1210.-P. 66-69.
36. Lundgren G., Brodie R.G., Routh M.W. // Nutr. Res. - 1985. - N 1. - P. 51 - 58.
37. Lindstedt G. // Analyst. - 1970.-Vol. 95, N 1128. - P. 264 - 270.
38. Методы определения микроэлементов в природных объектах.-М.: Наука, 1976. - 200 с.

39. Анализ следов элементов.-М.:Изд-во иностр. лит., 1981.-624с.
40. Биологическая роль микроэлементов в организме человека и животных Восточной Сибири и Дальнего Востока.- Улан-Удэ, 1963. - 164 с.
41. Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине.-Л.:Наука, 1970. - 552 с.
42. Caroli S., Sonofonte O., Femmine P.D. // Analyst. - 1983. - Vol. 108, N 1283. - P. 196 - 203.
43. Alimounti A., Caroli S., Petrucci F. // Anal. Chim. Acta. - 1984. - Vol. 156, N 1. - P. 121 - 127.
44. Caroli S. // Prog.analyt. atom. spectrosc. - 1983. - Vol. 6. P. 253 - 292.
45. Атнашев Ю.Б., Музгин В.Н.// II Всес.симпозиум по методам определения микроэлементов в природных объектах: Тез. докл.- Самарканд: СамГУ, 1973.- С.119.
46. Sanz-Medel A., Roza R.R., Alonso G. et al. // J. Analyt. Atom. Sprctrom. - 1987. - Vol. 2, N 2. - P. 177 - 184.
47. Mianzhi Z., Barnes R.M. // Appl. Spectrosc. - 1985. - Vol.39, N 5. - P. 793 - 796.
48. Kuennen R.W., Wolnlk K.A., Fricke F.L. et al. // Anal. Chem. - 1982. - Vol. 54, N 13. - P. 2146 - 2150.
49. Mermet J.M., Hubert J. // Prog. analyt. atom. spectrosc. - 1982. - Vol. 5. - P. 1 - 33.
50. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. -М.:Химия, 1971. - 272 с.
51. Мицуике А. Методы концентрирования в неорганическом анализе. -М.:Химия, 1986. - 155 с.
52. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути.-М.:Наука, 1974.- 228 с.
53. Ядерно-физические методы и установки:-М.:Энергоатомиздат, 1986. - 100 с.
54. Коломийцев М.А., Амбарданишвили Т.С., Лундуа В.Ю.// Атомная энергия. - 1973. - Т. 35, № 5. - С. 348.
55. Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды. Труды III Всес. совещания. -Л.:Гидрометеоиздат, 1987.- 172 с.
56. Grimanis A.P., Kanias G.D. // J. Radioanal. Chem. - 1982. - Vol. 72, N 1-2. - P. 587 - 595.
57. Smith M. // J. Radional. Chem. - 1982. - Vol. 72, N 1-2. - P. 627 - 635.

58. Rajadhyaksha M., Turel L.R. // J. Radioanal. and nucl. Chem. Lett. - 1986. - Vol. 106, N 2. - P. 99 - 105.
59. Blotcky A.J., Hahn H.K.J., Agborn R.E. // J. Radional. Chem. - 1969. - Vcl. 2, N 5-6. - P. 345 - 352.
60. McKown D.M., Morsis J.S. // J. Radioanal. Chem. - 1978. - Vol. 43, N 2. - P. 411 - 420.
6I. Применение активационного анализа в биологии и медицине.- Тбилиси : Мецниереба, I977.- I03 с.
62. Plantin L.O. Multi-element determination in biological tissues by neutron rectivation analysis and semiconductor gamma spectroscopy // Nuclear rectivation techniques in the life sciences: Proc. IAEA. - Vienna: IAEA, 1972. - P. 73 - 88.
63. Siegers M.P., Kasperek K., Heiniger H.J. et al. // J. Radional. Chem. - 1977. - Vcl. 37, N 1. - P. 421 - 426.
64. Chue-Inta Siripone, Wals C.D., Das H.A. // J. Radioanal. Chem. - 1983. - Vol. 79, N 1. - P. 35 - 41.
65. Simkova M., Krivanek M. // J. Radioanal. Chem. - 1969. - Vol. 2, N 3-4. - P. 229 - 233.
66. Sato T. // J. Radioanal. Chem. - 1983. - Vcl. 76, N 1. - P. 215 - 224.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Acta Agric. Scand. - Acta Agriculturae Scandinavica

Acta chem. Scand. - Acta Chemica Scandinavica

Amer. Lab. - American Laboratory

Anal. Chem. - Analytical Chemistry

Anal. Chim. Acta - Analytica Chimica Acta

Anal. Lett. - Analytical Letters

Anal. Proc. - Analytical Proceedings

Ann. Chim. - Annales de Chimie

Ann. occup. Hug. - Annals of Occupational hygiene

Appl. Spectrosc. - Applied Spectroscopy

Arh. hig. rada j toksikol. - Arhiv za Higijenu Radaj Toksikologiju

Atom. sbsorpt. Newslett. - Atomic absorption newsletter

Atom. Spectrosc. - Atomic Spectroscopy

Atti Soc. tosl. Sci. natur. Met. - Atti della Societa Italiana di Scienze Naturali e del Museo Cirico di Stana Naturale di Milano

Bull. Chem. Soc. Jap. - Bulletin of the Chemical Society of Japan

Bull. Environ. Contam. Toxicol. - Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology

Can. J. Chem. - Canadian Journal of Chemistry

Chem. anal. (PRL) - Chemia Analityczna

Chem. fur Lab. and Betr. - Chemie fur Labor und Betrieb

Clin. Chem. - Clinical Chemistry

CRC Csit. Rev. Anal. Chem. - Chemical rubber Cleveland. Critical reviews in analytical chemistry

Environ. Sci. and Technol. - Environmental Science and Technology

Ernahr.-Umschau - Ernahrung Umschau

Fresenius'Z. anal. chem. - Fresenius' Zeitschrift fur Analytische Chemie

High Sci. Instrum. - High Science Instrumentation

J. Analyt. Atom. Spectrom.-Journal of Analytical Atomic Spectrometry

J.Assoc. off. Anal. Chem. - Journal of Association of official analytical Chemists

J. Chem. Soo. Jap. - Journal of the Chemical Society of Japan

J. Chromatogr. Science - Journal of Chromatographie science

J. Chromatogr. - Journal of Chromatography

J. Electroanal. Chem. - Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry

J. Environ. Quality - Journal of Environmental Quality

J. Jap. Chem. - Journal of Japan Chemistry

J. Radioanal. Chem. - Journal of Radioanalytical Chemistry

J. Radioanal. and nucl. Chem. Lett. - Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters

Lab.-Prax. - Labor-Praxis

Magy. kem. folyorat - Magyar Kemial Folyoirat

Mar. Chem. - Marine Chemistry

Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. - Memoirs of the Faculty of Science, Kyushu University. Series C. Chemistry

Metals and Miner. Rev. - Metals and Minerals Review

Microchem. J. - Microchemical Journal

Miorochem. acta - Microchimica acta

Miner. Sci. and Eng. - Minerals Science and Enqineering

Nutr. Res. - Nutrition Research

Prog. analyt. atom. spectrosc. - Progress in analytical atomic spectrosoopy

Pure and Appl. Chem. - Pure and Applied Chemistry

Quim. e ind. - Quimica e Industria

Rev. roum. chim. - Revue roumaine de chimie

Rooz. Panst. Zakl. Hig. - Roczniki Panstwowego zokladu higieny

Sci. total environ. - Science of the Total Environment

Top. Curr. Chem. - Topics in Current Chemistry

Wiad. Chem. - Wiadomosci chemiozne

Z. Chem. - Zeitschrift für Chemie

Вестн. Киев. ун-та - Вестник Киевского университета

Вестн. ЛГУ - Вестник Ленинградского университета

Докл. Болг. АН - Доклады Болгарской Академии наук

ЖАХ - Журнал аналитической химии

Журн. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева - Журнал Всесоюзно-

го химического общества им. Д.И. Менделеева

Завод. лаборатория - Заводская лаборатория

Изв. вузов - Известия вузов

Изв. Северо-Кавказ. науч. центра высш. шк. - Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы

Укр. хим. журнал - Украинский химический журнал.

Сведения об авторах

Варшал Галина Моисеевна - старший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского АН СССР. г.Москва, канд. хим. наук.

Долматова Людмила Анатольевна - научный сотрудник Института водных и экологических проблем СО АН СССР, канд. хим. наук.

Захарчук Нина Федоровна - старший научный сотрудник Института неорганической химии СО АН СССР, канд. хим. наук.

Кузубова Людмила Ивановна - старший научный сотрудник ГПНТБ СО АН СССР, канд. хим. наук.

Папина Татьяна Савельевна - старший научный сотрудник Института водных и экологических проблем СО АН СССР, канд. хим. наук.

Трошкова Галина Павловна - научный сотрудник Института молекулярной биологии.

Юделевич Иосиф Гершевич - зав. лабораторией Института неорганической химии СО АН СССР, доктор хим. наук, профессор.

Содержание

ПОВЕДЕНИЕ РТУТИ И ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭКОСИСТЕМАХ

Аналитический обзор

Часть I. Физико-химические методы определения содержания ртути и других тяжелых металлов в природных объектах

Обзор подготовлен к печати
Л.И. Кузубовой, О.Л. Лаврик,
А.Н. Лебедевой, С.А. Сухенко

Художник В.Н.Лебедев

Подписано к печати 24 04 89 МН № I5I54 Формат 60х84/I6.
Бумага офсетная Ротапринт. Усл. печ. л. 8,I.
Уч.-изд. л. 7,8. Тираж 500 экз. Заказ № 94I Цена 2р80 к

НБО ГПНТБ СО АН СССР. Новосибирск, ул. Восход, I5.
Типография ГПНТБ СО АН СССР. Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ВОДНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПУБЛИЧНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА

Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах

Аналитический обзор

Часть II. Процессы биоаккумуляции и экотоксикология

Новосибирск, 1989

ББК Е 081.4

Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор. Ч.2. Процессы биоаккумуляции и экотоксикология. - Новосибирск, Изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1989. - 154 с.

Аннотация

Три части обзора включают данные отечественной и мировой литературы за последние 20 лет. Освещен комплекс актуальных проблем, связанных с загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами, в первую очередь, ртутью. Часть I посвящена проблеме определения уровней содержания тяжелых металлов в элементах окружающей среды. Рассмотрены вопросы отбора проб и пробоподготовки, различные физико-химические методы определения содержания тяжелых металлов, а также сосуществующих форм ртути в природных объектах и, в частности, в биологических объектах. В части 2 обобщены современные представления о принципиальных закономерностях миграции тяжелых металлов в окружающей среде и их токсическом действии на обитателей водных и наземных биоценозов, включая человека. В части 3 в связи с предполагаемым строительством водохранилища на реке Катунь рассматривается изученность геохимической и гидрохимической обстановки данного региона, мировой опыт исследования поведения ртути в создаваемых водохранилищах, современное состояние работ по математическому моделированию поведения тяжелых металлов в пресноводных экосистемах.

Обзор подготовлен к печати:
А.Н.Лебедевой, С.А.Сухенко,
О.Л.Лаврик, Л.А.Юдановой

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последнее время в условиях интенсивного развития производительных сил важное значение приобрели проблемы охраны природы и рационального природопользования. Они вызывают интерес широких кругов общественности и специалистов из различных областей науки. Особое внимание привлекают вопросы оценки экологических последствий создания крупных гидротехнических сооружений, в частности - плотин с водохранилищами. Примером являются приобретшие большую остроту дискуссии на страницах прессы относительно проекта Катунской ГЭС на Алтае.

В заключении Комиссии Сибирского отделения АН СССР по эколого-экономической экспертизе данного проекта и в постановлении Президиума СО АН СССР по этому вопросу от 3 июля 1987 г. была отмечена необходимость исследования вопроса о возможном поведении тяжелых металлов, в первую очередь, ртути, в водохранилищах Катунской и связанной с ней Чемальской ГЭС. В связи с этим в Сибирском отделении АН СССР разработана комплексная программа исследования по изучению загрязнения тяжелыми металлами вод реки Катунь и других водоемов в бассейне Верхней Оби, донных отложений в них, почв ложа водохранилища проектируемой Катунской ГЭС, общего геохимического фона в рассматриваемой горной зоне, а также уровня аккумуляции ртути и её спутников представителями флоры и фауны, прежде всего - гидробионтами. На основе результатов такого исследования и обобщения мирового опыта в этой области предполагалось дать оценку возможного поведения ртути при создании водохранилищ. В этой работе участвовало несколько институтов Сибирского отделения АН СССР с привлечением ряда других организаций.

Публикуемый аналитический обзор является итогом первого этапа работ по указанной комплексной программе. Основной задачей при его подготовке было обобщение отечественного и мирового опыта изучения влияния тяжелых металлов на состояние водных и

наземных экосистем, главным образом - пресноводных, имея в виду и методы химико-аналитических исследований, используемые при этом. В настоящее время интерес в мире к рассматриваемой проблеме весьма велик, число публикаций по ней непрерывно растет, что обусловливает определенное запаздывание в обобщающих работах монографического или обзорного плана. Так, в известной книге Дж. Мура и С. Рамамурти "Тяжелые металлы в природных водах", перевод которой на русский язык вышел в 1987 г., отражено состояние проблемы к 1981 г. Поэтому настоящий обзор, в который вошли работы, опубликованные , в основном, за последние 8-10 лет, должен представлять интерес для всех исследователей, занимающихся или интересующихся ролью тяжелых металлов в водных экосистемах. Полнота охвата литературных источников обеспечивалась широким использованием наиболее авторитетных информационных изданий для их выявления, а также оперативным поиском информации по отечественным и зарубежным базам данных.

С самого первого этапа работы тема обзора была сформулирована довольно широко. Это потребовало привлечения большого числа специалистов из самых различных научных областей, что неизбежно должно было наложить определенный отпечаток неоднородности на обзор в целом: в различных областях науки бытуют различные методологические подходы, своя устоявшаяся терминология. Определенные трудности были связаны ещё и с тем, что по многим вопросам литературные данные весьма фрагментарны, а иногда и просто противоречивы.

Каждая глава данного обзора представляет собой освещение какого-либо аспекта проблемы и иногда является самостоятельным обзором работ по этому аспекту. Естественно, что при этом неизбежны определенные повторы: в отдельных главах содержится изложение материала, о котором уже упоминалось в других. Однако это изложение является либо более развернутым, либо освещает проблему под другим углом зрения.

По своей структуре обзор разделен на три части. Первая состоит из четырех глав и посвящена описанию и сопоставлению различных физико-химических методов определения содержания тяжелых металлов - в первую очередь, ртути - в природных объектах. Во второй части (пять глав) представлены современные воззрения на

принципиальные закономерности поведения тяжелых металлов в водных, главным образом, и наземных экосистемах. В ней отражены такие вопросы, как биоаккумуляция, движение по пищевым цепям и экотоксикология. В отдельную главу выделен материал, освещающий проблему воздействия ртути и её соединений на организм человека. Третья часть обзора (шесть глав) более разнопланова по содержанию, чем предыдущие. Значительное место в ней уделено региональным особенностям бассейна рек Катунь и Верхней Оби в свете обсуждаемой широкой проблемы. В других главах отражены современные представления о миграции ртути в водоемах (особо выделена проблема ртутного загрязнения в водохранилищах), а также о таком чрезвычайно важном явлении, как метилирование ртути в водной среде. В заключительной главе содержится описание математических моделей поведения тяжелых металлов в пресноводных экосистемах.

Редакционная коллегия надеется, что настоящий обзор будет полезен для широкого круга исследователей, занимающихся проблемами загрязнения окружающей среды.

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР О.Ф.Васильев

ГЛАВА I

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

В.Б.Ильин, Л.А.Юданова

В результате промышленных и производственных процессов во внешнюю среду выбрасывается большое количество отходов, содержащих различные соединения тяжелых металлов, которые являются токсичными для растений, животных и человека. Особую опасность представляет загрязнение биосферы такими металлами как ртуть, мышьяк, кадмий, свинец.

Металлы поступают в атмосферу в составе газообразных выделений и дымов, в виде техногенной пыли, попадают со сточными водами в водоемы, а из воды и атмосферы переходят в почву, где их миграционные процессы существенно замедляются. В почву поступают свинец, кадмий, мышьяк, ртуть, хром, никель, цинк и многие другие химические элементы.

Фоновый уровень тяжелых металлов в биосфере постепенно повышается. Химическое воздействие человека на окружающую среду в настоящее время носит глобальный характер. Известно, например, что сейчас даже в малодоступных районах Гренландии вблизи северного полюса и на других неосвоенных территориях концентрация свинца в окружающей среде превышает уровень 10 мг/м^3, в то время как в начале века элемент там полностью отсутствовал, причем, время его появления в северных льдах совпадает с эрой бурного развития автомобильного транспорта [1,2].

1.1. Накопление и миграция тяжелых металлов в окружающей среде

1.1.1. Антропогенные источники загрязнения

Основное количество тяжелых металлов (до 95%) поступает в

атмосферу от предприятий черной и цветной металлургии. Большими загрязнителями окружающей среды являются ТЭЦ. В последние десятилетия к названным источникам, мощность которых продолжает расти, прибавилось большое число новых. Это предприятия приборо- и машиностроения, радиотехники, электроники, разных отраслей химической промышленности, в которых металлы являются основными конструкционными материалами.

Загрязнение окружающей среды свинцом происходит в основном при сжигании горючего автотранспортом. В атмосферу ежегодно выбрасывается более 350 тыс. т. свинца (40 л бензина содержат 2,5 г Рв) [3,4], в связи с чем предполагается изменить требования к октановым характеристикам топлива и ведутся поиски менее токсичного антидетонатора [5].

При сжигании углей в золе и шлаке накапливаются многие тяжелые металлы. Их количество превосходит кларк в земной коре в 2,5 - 10 раз. Один котлоагрегат современной ТЭЦ, работающей на угле, в год выбрасывает в окружающую среду до 1,5 тонн паров ртути. Если принять во внимание, что на каждой ТЭЦ в среднем 10 котлов, то можно представить мощность источника выброса [6].

Значительное поступление некоторых тяжелых металлов в окружающую среду происходит при использовании их соединений в качестве ядохимикатов - пестицидов, фунгицидов [7].

Большую тревогу в настоящее время вызывают огромные накопления на станциях аэрации осадка сточных вод (шламов) в промышленных городах. Осадки содержат много органического вещества, азота, фосфора, калия и могли бы считаться ценными органическими удобрениями. Однако наличие в них большого количества многих тяжелых металлов делает проблематичным их использование в сельском хозяйстве, а имеющийся зарубежный опыт [8] указывает на необходимость большой осторожности при их использовании в растениеводстве.

1.1.2. Токсичность тяжелых металлов.

Тяжелые металлы, несомненно, ядовиты для всего живого. Однако в микроскопических количествах они являются естественной, чаще всего необходимой составной частью живой клетки [9-12]. Избыток же какого-либо из них вызывает серьезные отклонения в нор-

мальном функционировании и жизнедеятельности организма. Повреждающее действие токсикантов на растения проявляется в несколько этапов: по мере возрастания концентрации химического элемента в среде вначале задерживается рост растений, затем наступает хлороз листьев, который сменяется некрозом, угнетается корневая система. Выявляются значительные нарушения обмена вещества, наблюдается угнетение растительного организма, его гибель. Токсичность, например, меди и ртути проявляются в ингибировании активности ферментов, с органическими молекулами эти металлы образуют комплексные соединения, способные проникать через клеточные мембраны. Ртуть, свинец, медь ингибируют главным образом щелочную фосфатазу, каталазу, оксидазу и рибонуклеазу. Отдельные тяжелые металлы взаимодействуют с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость и другие свойства [13,14].

При антропогенном загрязнении окружающей среды тяжелые металлы накапливаются в почве чаще всего не отдельно, а совместно. При этом возможны как синергические, так и антагонистические взаимодействия между ними. Обстоятельства, при которых возникает первый или второй тип взаимодействий, изучены слабо. В опытах изучается в основном воздействие на растения только одного тяжелого металла.

1.1.3. Загрязнение почвы тяжелыми металлами

Загрязнение происходит преимущественно в результате накопления на её поверхности выпадающих из атмосферы химических соединений. Загрязнение почвы приводит к тому, что накопившиеся в ней избыточные тяжелые металлы начинают поступать в растения, а через них в организм животных и человека.

Почва - мощный и активный поглотитель тяжелых металлов. Она способна трансформировать попадающие в неё соединения элементов и прочно связывать их, снижать поступление токсикантов в растения и почвенно-грунтовые воды. Но емкость почвы не беспредельна чем меньше в почве гумуса и тонкодисперсных минеральных частиц, тем она ниже [15].

Для оценки масштаба загрязнения почв тяжелыми металлами важно знать их естественное, фоновое содержание. При этом важно не только валовое содержание, но и количество подвижной формы

тяжелых металлов в почвах. Соединения, входящие в состав подвижной формы, наиболее доступны растениям. Именно они формируют поток тяжелых металлов из почвы в растения, способны мигрировать в почвенно-грунтовые воды.

Фоновое содержание тяжелых металлов в разных типах почв неодинаковое (табл. I)

Таблица I

Валовое содержание тяжелых металлов в почвах [16], мг/кг

Элемент	Подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые
Медь	I5,3	23,5	28,9	I5,8
Цинк	4I,3	60	62	52,3
Кадмий	0,7	0,7	0,5	0,4
Свинец	II,5	12,5	I3,2	I0,0

По данным [17] средневаловое содержание тяжелых металлов в незагрязненных почвах таково: ртуть - 0,03, мышьяк - 6,0 , кадмий - 0,06, свинец - I0, цинк - 50, медь - 20 мг/кг воздушно-сухой массы.

Тяжелые металлы накапливаются в почвах в разной форме - в виде ионов в почвенном растворе, они входят в состав органо-минеральных комплексов, адсорбируются на поверхности коллоидных частиц.

Концентрации тяжелых металлов в растворе зависят от особенностей взаимодействия твердой и жидкой фаз почвы. Теоретически возможно предсказать растворимость тяжелых металлов в большинстве химических соединений, присутствующих в почве, но экспериментальные данные показывают, что эти расчеты не дают действительных значений растворения.

Фульвокислоты с металлами образуют растворимые хелатные соединения в большом диапазоне значения pH, повышая тем самым растворимость металлов. Напротив, комплексы гуминовых кислот с тяжелыми металлами менее растворимы, что способствует их накоплению в почвах [18] .

В окислительных условиях при снижении pH, растворимость ме-

таллов увеличивается в восстановительных - растворимость большинства металлов уменьшается [19,20] .

Мобильность тяжелых металлов и, следовательно, токсичность их для растений в условиях загрязнения зависят от многих компонентов и свойств почвы. Кислые почвы обладают значительно меньшей способностью удерживать тяжелые металлы, чем нейтральные [21]. Возможности перевода токсикантов в малоподвижные соединения у разных почв неодинаковы: почвы малогумусные песчаные, например, не в состоянии оградить растения от высоких концентраций тяжелых металлов, что следует учитывать при использовании загрязненных земель в сельском хозяйстве. Напротив, почвы высокогумусированные глинистые обладают большими возможностями для инактивации ионов тяжелых металлов [11].

Попадающие в почву тяжелые металлы изменяют в неблагоприятную сторону течение таких важных процессов как азотфиксация и нитрификация [19].

1.1.4. Накопление тяжелых металлов вблизи промышленных предприятий

Бурное развитие промышленности в течение последних десятилетий привело к заметному ухудшению плодородия почв вокруг крупных городов и промышленных центров. В районах с развитой металлургической промышленностью дальность распространения техногенного загрязнения достигает 20 км и более [6,22,23]. Выращенные на этой территории сельскохозяйственные культуры содержат повышенное количество токсичных элементов, что опасно для поедающих растительную продукцию животных и человека.

Чаще всего вокруг промышленных предприятий выделяется несколько зон по интенсивности загрязнения почвы. Первая - наиболее загрязненная, находится в пределах первых 500-1000 м вокруг предприятия. На этой территории особенно большая концентрация токсикантов. Её запрещено использовать для выращивания культурных растений, а также отводить под пастбища и сенокосы. Вторая зона - до 5-10 км, менее загрязнена, количество выпадающих на этой территории тяжелых металлов сокращается примерно наполовину. Третья зона распространяется до 20 км. Почти все тяжелые металлы, исключая свинец, который выпадает ближе к предприятиям,

находятся в почвах этой зоны в концентрациях, превышающих ПДК для сельскохозяйственных культур [24].

Проблема загрязнения почвы выбросами промышленности остро стоит во всех высокоразвитых индустриальных странах. Так, например, в торфяниках Польши уже аккумулировано до 60 мг/кг свинца, до I,6 мг/кг кадмия [25]. В некоторых местностях Канады выявлены ареалы почв с уровнем содержания мышьяка до I26 мг/кг, кадмия - до 8,I , меди - до 664, свинца до - 888 мг/кг, ртути - до I,I4 мг/кг [26]. В промышленных регионах развитых стран содержание тяжелых металлов в почве превосходит фоновое в 30-40 раз и более.

Накопление тяжелых металлов в почве наносит заметный ущерб её плодородию, выражающийся в недоборе урожая, равному I0-I5%.

I.I.5. Нормирование содержания тяжелых металлов в почве

Постепенное накопление тяжелых металлов повышает токсический потенциал почвы, поэтому следует строго определить до какой предельно допустимой концентрации (ПДК) можно доводить содержание каждого из металлов-загрязнителей, чтобы их действие не сказывалось отрицательно на плодородии почвы, на величине и качестве урожая растений.

Под ПДК тяжелых металлов следует понимать такую их концентрацию, которая при длительном воздействии на почву и на произрастающие на ней растения не вызывает каких-либо патологических изменений или аномалий в ходе биологических процессов, а также не приводит к накоплению токсичных элементов в сельскохозяйственных культурах и, следовательно, не может нарушить биологический оптимум для сельскохозяйственных животных и человека. Вопрос состоит не в том, чтобы иметь чистую почву, а в том, чтобы уровни содержания тяжелых металлов антропогенного происхождения находились в почвах сельскохозяйственного использования в количествах, не приводящих к негативным последствиям [27].

Уже упоминалось, что губительные для растений концентрации металлов для разных почв различны. При этом имеет значение не только количество элемента, но и длительность его нахождения в почве [28].

В США при определении ПДК тяжелых металлов учитывают также

поглотительную способность почвы, повышение которой достигается увеличением содержания органических и минеральных коллоидов. Поглотительная способность почв увеличивается с падением концентрации водородных ионов, то есть с приближением реакции почвенной среды к нейтральной. Хотя ПДК устанавливается по фитотоксичности металла, пороги чувствительности к концентрации тяжелых металлов у растений и микроорганизмов различны, что следует учитывать, если при определении ПДК металлов нас будет интересовать дальнейшая судьба собственно почвы и уровень её плодородия.

По данным разных авторов [29,30], ПДК для металлов в почве определены следующие: кадмий - 3,5 мг/кг, свинец - 300: цинк - 300-500, мышьяк - 20, медь - 100, ртуть - 2. В настоящее время в нашей стране установлены следующие ПДК: валовое количество мышьяка - 20, ртути - 2,1, свинца - 20 (сверх фона, составляющего 12 мг/кг), кадмия - 5 [3,31]. В последнее время поднимается вопрос о понижении ПДК для кадмия до 1 мг/кг.

Однако в любом случае надо учитывать, какие именно культуры будут выращиваться на данной загрязненной почве, так как трава, например, идущая на корм скоту, накапливает больше тяжелых металлов, нежели злаковые, идущие в пищу человеку [32].

1.1.6. Поступление тяжелых металлов в растения

В основном тяжелые металлы проникают в растение через корневую систему, причем, элементы, которые входят в состав жизненно важных соединений, поглощаются из почвы растениями избирательно [9,33].

Накоплен определенный фактический материал, касающийся поступления тяжелых металлов в растениях, распределения их по органам, влияния на урожай и его качество [29,34,35]. Но эти данные разрозненны, а нередко и противоречивы.

Многими исследователями выявлено существование у растений механизмов защиты от неблагоприятных факторов внешней среды, в том числе и от тяжелых металлов в высокой концентрации [36,37]. Почва, с её буферной способностью частично переводить металлы в малоподвижную форму, рассматривается как первая линия защиты растений от токсичных ионов. Вторая линия защиты - корневая си-

стема, которая способна их задерживать в большом количестве. Так, содержание тяжелых металлов в тканях корня и семян в условиях сильно загрязненной среды может различаться в 500-600 раз /38/.

Растения, наследственно концентрирующие какие-либо химические элементы, легче переносят их избыток в среде по сравнению с другими растениями, которым эти элементы мало нужны. Поэтому, чтобы судить о степени насыщенности тканей растений тяжелым металлом, необходимо знать природное содержание этого элемента в растительном организме.

По способности накапливать тяжелые элементы ткани основных органов растений можно расположить в следующем порядке: корни > листья > семена (плоды). Исследования в этой области проведены большим числом авторов [39-43].

Диапазон нормальных концентраций тяжелых металлов в растительной массе довольно широк, ещё шире диапазон концентраций, при которых растения могут нормально функционировать (табл. 2).

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в растениях, мг/кг воздушно-сухой массы

Элемент	Содержание тяжелых металлов	
	нормальное	предположительно максимальное
Цинк	15-150	300
Медь	3-40	150
Свинец	0,1-5,0	10
Кадмий	0,05-0,2	3
Мышьяк	0,01-1,0	2
Ртуть	0,001-0,01	0,04

Растения обладают способностью в случае очень сильного загрязнения почвы усиливать формирование главного защитного органа - корневой системы за счет сокращения биомассы надземной части. Эту реакцию растительного организма следует рассматривать как вынужденную потребность растения усилить емкость корней.

Защитные возможности корней весьма велики, но и они имеют предел. При возрастающей концентрации токсиканта в почве или питательном субстрате в определенный момент происходит как бы "срыв" защитного механизма корневой системы. Барьер "корень – стебель" разрушается и становится бессилен задерживать ядовитые вещества, которые начинают проникать в надземные части растения. По достижении определенной концентрации тяжелых металлов в стебле и при нарастании концентрации металлов в почве происходит ломка следующего механизма защиты на границе стебель – листья. И только в случае, если и этот барьер не в силах справиться с нарастающей концентрацией токсических веществ, происходит их проникновение в репродуктивные органы растения – плоды и зерно. Исследования в этом направлении подтверждают наличие у растений нескольких механизмов защиты от избыточных ионов химических элементов [44,45].

Поток тяжелых металлов из почвы в растения можно снизить агротехническими приемами – внесением удобрений, особенно органических, и известкованием.

I.2. Ртуть

Содержание ртути в земной коре равно 0,08 мг/кг [46]. Количество элемента в осадочных горных породах сильно колеблется: в песчаниках – 0,0079-0,016, в глинистых сланцах – 0,045-0,34, в карбонатных отложениях – 0,022 – 0,03 мг/кг [47].

Сведений о содержании ртути в почвах СССР сравнительно немного. По свидетельству [48] в дерново-подзолистых почвах Московской области валовое количество элемента колеблется в пределах 0,04 – 0,75 мг/кг, в серых лесных Тульской области – 0,10–-0,80 мг/кг, в черноземах Курской области – 0,10-0,40 мг/кг. Всегда повышенное количество ртути наблюдается в пойменных почвах. Концентрация элемента в них в 2-3 раза выше, чем в почвах автономных ландшафтов [49]. В странах Европы и Северной Америки (табл. 3) найдены примерно те же величины.

В США, в качестве фонового, было принято содержание ртути в почвах, равное 0,1 мг/кг [50].

Колебания концентрации ртути в почвах обусловлены рядом факторов, прежде всего насыщенностью почвообразующих пород этим

ральные соединения как сульфат, фосфат, карбонат, ртуть становится малоподвижной [50].

Соединения ртути в том числе с органическим веществом, довольно легко подвергаются гидролизу при низких значениях pH. В присутствие ионов хлора ртуть, связанная с гумусом, освобождается и образует более прочные комплексы с Cl^-. Предполагается, что гумусовое вещество способно восстанавливать Hg^{2+} до Hg^0, и в этой форме элемент может испаряться из почвы [49]. В почве возможен и обратный процесс - окисление Hg^0 в Hg^{2+}, который протекает обязательно в присутствии органического вещества. Однако в целом условия и механизм взаимодействия между гумусом и ртутью в почвах изучен ещё недостаточно глубоко. Между тем, предсказать, какое явление - аккумуляция или восстановление и испарение элемента - будет преобладать, очень важно для оценки поведения ртути в окружающей среде.

В связи с этим особое значение приобретает вопрос о метилировании ртути - образовании чрезвычайно токсичных соединений Hg^+ с органическими радикалами CH_3^-, $C_2H_5^-$, $C_6H_5^-$ из её неорганических солей. Процесс метилирования ртути в почве усиливается уже при небольшом увеличении количества элемента в почве [55]. Продукты метилирования, например, метил-ртуть и этилртуть, обладают высокой подвижностью в почве, они хорошо растворимы в воде, могут легко испаряться из почвы в атмосферу.

Считается, что в почве процесс метилирования ртути может идти энзиматическим (основным) и неэнзиматическим (дополнительным) путями. На его масштаб оказывают влияние величины pH и ОВП они выше в аэробных условиях и при возрастании pH. В целом же, сведений об этом процессе недостаточно.

Ртуть всегда в небольшом количестве присутствует в растениях.

По данным [56], количество ртути в растениях на незагрязненных почвах колеблется от 0,005 до 0,05 мг/кг. Исследователи [57] считают, что нормальное содержание ртути в растениях равно 0,001 - 0,01, предположительно максимальное - 0,04 мг/кг сухого вещества. Основные сельскохозяйственные культуры содержат неодинаковое количество элемента: овощи (листья) - 0,06; зерновые (листья) - 0,04, зерновые (зерно) - 0,002, травы (надземная часть) - 0.03 мг/кг.

ного поступления элемента в произрастающую растительность. Обнаружена тесная корреляция между содержанием ртути в почвах, особенно в гумусовом горизонте, с накоплением её в растениях [62,63]. Самыми доступными для растений формами почвенной ртути считаются: элементарная, 2-х валентная ртуть в составе легкорастворимых солей, метил- и этилртуть [64].

Поступившая в растения ртуть распределяется по органам неравномерно: она накапливается в основном в корнях, иногда до 85% всей ртути в растении [65], её много также в стеблях, соломе. Органы запасания ассимилятов (а именно они преимущественно идут в пищу человека), наименее насыщены ртутью.

Особенно много ртути накапливается в растениях в местах её добычи. Вблизи ртутного комбината (на расстоянии 0,5 км, по направлению господствующих ветров - до 4 км) среднее содержание ртути в растениях равнялось I2,3 мг/кг воздушно сухой массы (фон - 0,I5 мг/кг). Загрязнение растений ртутью прослеживалось на расстоянии I7 км от комбината [59].

Высокое содержание ртути обнаружено в растениях, произрастающих вблизи месторождений - до 3,5 мг/кг [50]. В меньших количествах, но все же довольно высоких (до 0,25 - 0,33 мг-кг), была обнаружена ртуть в надземной части многих растений на одном из рудопроявлений Азербайджана [6I].

В природных очагах концентрирования ртути при наличии её самородной формы или легкорастворимых соединений происходит возгонка элемента, и парообразная ртуть интенсивно поглощается растениями. В этом случае в их надземной части накапливается ртути примерно на порядок больше, чем на фоновой территории [66].

Источником ртути в растительной продукции являются также ядохимикаты, применяемые в сельском хозяйстве. Однако при правильном их применении загрязнение оказывается очень малым. Так, в США было отмечено лишь очень небольшое увеличение содержания элемента в зерне [67]. Исследования в ГДР показали, что применение химических средств защиты растений от болезней и вредителей не приводит к накоплению ртути в почве и, следовательно, в растениях [68]. В опытах с полевыми и огородными культурами применение ртутьсодержащих ядохимикатов привело лишь к слабому увеличению концентрации ртути в растениях [69].

И всё же, по мнению многих исследователей, эти препараты

считаются опасными загрязнителями.

Повышение количества ртути в растительных тканях, начиная с определенного предела, нарушает метаболические процессы и приводит к снижению урожая. Не менее важно сохранять нужное качество урожая: ПДК ртути в сухой траве не должно превышать 3, в сухой массе других растений - 0,5-I [30] в корме для коров - I мг/кг.

В СССР существуют жесткие требования к содержанию ртути в продуктах: допустимая остаточная концентрация (ДОК) элемента в хлебо- и зернопродуктах равна 0,0I, в овощах - 0,02, во фруктах - 0,0I мг/кг сырого веса [70].

В почвах, в которых содержание ртути повышенно и уже представляет опасность для пищевой цепи, можно уменьшить подвижность элемента в результате применения серы. Серосодержащие соединения инактивируют в почве мобильную форму ртути [7I]. Другой прием - микробиологический - описан [72]. Суть его в том, что почвенные микроскопические грибы, в частности, аспергиллус нигер, способны в большом количестве поглощать мобильную форму ртути и в закомплексированном виде накапливать её.

Для уменьшения потока ртути из почвы в растения необходимо повысить pH среды. При известковании почвы в растения поступает ртуть почти в 2 раза меньше [70].

I.3. Мышьяк

Мышьяк не относится к тяжелым металлам, однако, поскольку его природное содержание в земной коре, а также антропогенное загрязнение биосферы этим элементом довольно существенно, то представляется целесообразным рассмотреть в данной главе поведение и миграцию этого токсичного элемента в почве и растениях.

Среднее содержание мышьяка в земной коре равно 3,4 мг/кг [73]. По данным Виноградова кислые породы несколько беднее основных: в гранитоидах количество мышьяка равно I,5 , в базальтах и габбро - 2 мг/кг. В глинистых осадочных породах содержание более высокое - 5 мг/кг [74]. Насыщенность почвообразующих пород мышьяком неодинакова: элемента больше в субстратах тяжелого гранулометрического состава (глинах) и меньше в субстратах

легких (песках). По данным Вединой [75] содержание мышьяка в почвообразующих породах европейской части СССР колеблется в нешироких пределах: от I,8-2,I мг/кг в моренных и покровных суглинках до 2,9-4,8 мг/кг в лессовидных и карбонатных суглинках. В продуктах же выветривания основных пород Грузии количество мышьяка более высокое - 3,9-II,3 мг/кг.

По усредненным данным содержание мышьяка в почвах мира составляет 5-6 мг/кг [26,76]. Близким к этому количеству оказалось содержание его в основных типах почв СССР: в подзолистых - 3,0, в серых лесных - 4,7 в черноземах - 5,9, в каштановых - 5,2 мг/кг. Наиболее богаты мышьяком почвы, формирующиеся в районах деятельности вулканов: среднее содержание мышьяка в них составляет 20 мг/кг. В отдельных же пунктах в почве накапливается элемента до I0 000 мг/кг [16,77,78].

Для целей мониторинга окружающей среды важное значение представляют сведения о фоновом содержании в почвах тех или иных загрязнителей. Данные табл. 6 показывают, что фоновое количество мышьяка в почвах довольно сильно колеблется: минимальная концентрация элемента на порядок ниже максимальной.

Таблица 6

Фоновое содержание мышьяка в почвах [79], мг/кг

Регион	Колебания	Среднее
Зарубежная Европа	0,I - II	2
Европейская часть СССР	0,8 - 8,6	2
Зарубежная Азия	3,5 - I2	7
Азиатская часть СССР	0,5 - 7,3	3,8
Северная Америка	I,0 - 7,5	4,I
Почвы мира	-	2,9

На уровень содержания мышьяка в почвах большое влияние оказывает органическое вещество почв. Высокогумусированные почвы мышьяком значительно богаче. По этой же причине в почвах разного генезиса наибольшее количество элемента отмечено в горизонте А [74]. В иллювиальном горизонте В подзолистых почв наблюдается второй максимум содержания мышьяка. Элемент накапливается в этом горизонте в результате миграции из вышележащей

толщи почвы и перехода в малоподвижные соединения при взаимодействии с железом (вероятно, в ферроарсениты). В целом же на долю неорганического мышьяка в почвах приходится 30-40% от валового количества элемента [80].

В условиях влажного климата миграционные возможности мышьяка увеличиваются. В частности, сульфиды мышьяка, содержащиеся в почве, окисляются и становятся водорастворимыми. Вместе с нисходящим током влаги они могут быть вынесены за пределы почвенного профиля. Напротив, в условиях сухого климата соединения мышьяка остаются малоподвижными.

В почвах содержится также значительное количество мобильного мышьяка: не долю водорастворимой формы (экстрагент - горячая вода) приходится 5-10% от валового количества элемента. Эта форма наиболее доступна для растений и поэтому именно она попадает в пищевую цепь.

Мышьяк в почвах присутствует в различных соединениях - в виде арсенитов и арсенатов железа, алюминия, кальция, сульфидов и окислов мышьяка, в виде органических форм. В почвах с нейтральной или щелочной реакцией среды преобладают кальциевые соли мышьяковистой и мышьяковой кислот, в кислых почвах - соединения мышьяка с железом и алюминием. На форму мышьяка в почвах большое влияние оказывают кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия [81]. Например, в аэрируемых почвах (Eh = 400 - 600 mV) в основном присутствуют анионы мышьяковой кислоты. В условиях же плохой аэрации почвы как в кислом, так и в щелочном диапазоне pH мышьяк переходит в форму анионов мышьяковистой кислоты.

По особенностям гипергенной миграции мышьяк следует отнести к слабоподвижным анионогенным элементам. Он более подвижен в окислительной и глеевой обстановках и менее подвижен в восстановительной сероводородной. Мышьяк накапливается в почве на следующих геохимических барьерах: на физико-химическом сероводородном (например, в торфянисто-болотных почвах), на адсорбционном (например, в иллювиальном горизонте B), на биогеохимическом (в гумусовом горизонте почв).

В небольших количествах мышьяк всегда присутствует в растениях. В них он поступает вместе с потоком воды, перемещающимся из почвы в растения. Однако возможно и активное поглощение

мышьяка растениями. Предполагается, что соединения мышьяка с восстановительными свойствами повышают работу окислительных ферментов.

Содержание мышьяка в основных сельскохозяйственных культурах, выращенных на незагрязненных почвах сравнительно невелико [82,83]. Однако заметны различия между культурами (даже между органами одной и той же культуры), выращенными на разных почвах (табл. 7).

Таблица 7

Содержание мышьяка в сельскохозяйственных культурах, мг/кг сухой массы [84]

Культура	Содержание мышьяка, мг/кг
Зерно зерновых	0,I - 0,6
Зерно кукурузы	0,03 - 0,4
Зерно гороха	0,2 - 0,5
Шпинат	0,2 - I,5
Свекла, листья	0,2 - I,3
-"- корнеплод	0,3 - I,3
Клубни картофеля	0,03 - 0,2
Семена подсолнечника	3,3 - 4,2
Клевер	3,6

Различные сельскохозяйственные культуры проявляют неодинаковую толерантность к избытку мышьяка в почве [85]. Толерантными считаются рожь, пшеница, овес, картофель, томаты, морковь, многие однолетние злаковые травы; умеренно толерантными - кукуруза, свекла, кабачки; малотолерантными - горох, фасоль, соя, рис, огурцы.

Основные источники загрязнения почв тяжелыми металлами и неметаллами, в том числе мышьяком, - ТЭЦ, рудники по переработке полиметаллических руд, металлургические предприятия, промышленные и бытовые отходы, минеральные удобрения [86,87]. Значительное количество мышьяка поступает в почву при применении мышьякосодержащих пестицидов и инсектофунгицидов.

Неорганические препараты мышьяка; используемые в сельском хозяйстве, малолетучи и могут долго сохраняться в почве. В ка-

честве наименее токсичных для теплокровных животных используются соли метиларсоновой и какодиловой кислот. Однако со временем они в почве переходят в неорганическую форму [88].

В США мышьяксодержащие вещества используются при производстве гербицидов - 31%, для предохранения древесины - 36%, для подсушивания листьев хлопчатника перед уборкой - 15%, при флотации - 8%, а также при изготовлении стекла и керамики. Применение пестицидов и дефолиантов резко увеличило содержание мышьяка в почвах (табл. 8).

Таблица 8

Валовое содержание мышьяка в контрольных почвах и неоднократно обрабатывавшихся мышьяксодержащими пестицидами и дефолиантами, мг/кг [89]

Штат	Контрольная почва	Сбработанная почва	Культура
Колорадо	1,3 - 2,3	13 - 69	Фруктовые деревья
Индиана	2 - 4	56 - 250	-"-
Айдахо	0 - 10	138 - 204	-"-
Висконсин	2,2	6 - 26	Картофель
Флорида	8	18 - 28	-"-

В США на обработанных почвах содержание мышьяка достигло 165 мг/кг при фоновом содержании 13 мг/кг, на плантациях штата Миссури - до 830 мг/кг при фоновом содержании 14 мг/кг [90]. Надо отметить, что фоновое количество мышьяка в почвах США следует признать достаточно высоким. Вероятно, оно складывается из естественного содержания элемента и его поступлений с аэральной пылью.

Значительно меньшим загрязнителем почвы являются минеральные удобрения. По данным [91], с азотными удобрения в почву поступает мышьяка 1-10 г/га, с суперфосфатом - 30-300 мг/кг.

Опасными загрязнителям почв мышьяком являются металлургические предприятия и рудники по добыче и переработке полиметаллических руд. Так, в Англии почвы вокруг медеплавильных заводов накопили мышьяка до 380 мг/кг [92], а в Норвегии почвы, окружающие рудники, содержали от 50 до 1475 мг/кг элемента [93]. Возможно также загрязнение почв за счет применения шламов. По дан-

ным американских авторов [85] в шламах США количество мышьяка колеблется от 3 до 30 мг/кг, среднее содержание - 14,3 мг/кг. В Великобритании нормальным считается количество мышьяка в сухом веществе шлама, не превышающее 75 мг/кг. В этом случае максимальная доза внесения мышьяка в течение 30 лет не должна превышать 10 кг/га [94].

Нормальное валовое содержание мышьяка в пахотных почвах колеблется от 2 до 20 мг/кг, однако, по мнению [95], эти цифры представляют грубое ранжирование. Более ценные сведения даст учет в почве подвижной формы элемента.

Загрязнение почв мышьяком приводит к повышению содержания элемента в растениях. Польские исследователи установили, что различные сельскохозяйственные культуры, выращиваемые в зоне загрязнения почв медеплавильными заводом, содержат мышьяка в 2-5 раз больше, чем фоновые. Вместе с тем, концентрация элемента в органах запасания ассимилятов (плодах фруктовых деревьев, зерне злаковых культур, в корне- и клубнеплодах) заметно ниже, чем соответственно в листьях, соломе и ботве. Поступающий из почвы избыточный мышьяк распределяется по органам растений неравномерно: основная его часть задерживается в корнях, в надземную часть переносится лишь ограниченное количество [96].

Для снижения токсичного воздействия As на растения и уменьшения его потока в пищевой цепи предлагаются различные приемы, например, внесение в почву некоторых минеральных удобрений - фосфата натрия, сульфата аммония, хлористого калия, обладающих элюационной способностью [97]. Они обеспечивают вытеснение мышьяка из почвенного поглощающего комплекса и способствуют его вымыванию. Внесение удобрений улучшает минеральное питание растений, обеспечивает увеличение биомассы и "разбавляет" концентрацию мышьяка в растительной продукции. Кроме того, увеличение в почве концентрации фосфат-ионов, конкурирующих за сорбционные места на почвенных частицах с арсенат-ионами, приводит к вытеснению последних и уменьшению загрязнения растений. Концентрация мышьяка в растительной продукции уменьшается также при обычной кулинарной обработке (табл. 9).

Содержание мышьяка в растительной продукции жестко нормируется. Так, МЗ СССР в 1981 г. утверждено допустимое количество

Таблица 9

Среднее содержание мышьяка в овощах и картофеле [70], мг/кг

Вид продукции	Фасоль кустистая	Морковь	Капуста цветная	Кольраби	Картофель
Необработанная сырая	7,7	I2	I5	7,4	94
Мытая очищенная	I,9	3,4	3,2	I,5	0,6
Сваренная	I,I	2,6	2,9	6,5	0,6

элемента в хлебо- и зернопродуктах, овощах и фруктах, равное 0,2 мг/кг сырой массы.

I.4. Свинец

К весьма токсичным и широко распространенным загрязнителям почв относится свинец - сильный яд для теплокровных животных и человека.

В результате вулканической деятельности и других природных явлений в атмосферу ежегодно выбрасывается около 25 тыс. т. свинца. При сжигании разных видов топлива, а также с промышленными выбросами в окружающую среду поступает ещё около 440 тыс.т элемента [23,98].

Как токсикант свинец привлек к себе внимание в 60-е годы, когда началось изучение почв и растительности вдоль дорог с интенсивным движением транспорта. Оказалось, что с выхлопными газами автомашин на поверхность почвы поступает от I80 до 260 тыс. т свинца в год [99, I00]. Загрязнение почв свинцом от проходящего транспорта прослеживается на расстоянии I00, реже 200 м. Наиболее сильное загрязнение отмечается в полосе до 60 м от трассы.

Содержание Рв в воздухе крупных промышленных городов может достигать I0, возле крупных автомагистралей в часы пик - до 20 мкг/м^3 [I0I]. В городах уличная пыль содержит иногда до I000 мкг/кг свинца.

Среднее содержание свинца в земной коре составляет I6 мг/кг, в почвах - I0 мг/кг. Современный глобальный уровень содержания

свинца в почвах считается более высоким - 17 мг/кг, что связано, скорее всего, с антропогенным загрязнением [102].

Среднее содержание свинца в почвах европейской части СССР равно 13, а в азиатской части - 16 мг/кг [79]. В почвах Западной Сибири эта величина составляет 16,4 мг/кг [103].

Распределение свинца по профилю почв связано с распределением илистой фракции, так как он в основном накапливается именно в иле [104]. В среднем на долю илистой фракции приходится около 50% запасов свинца в почве. Повышенное содержание элемента свойственно также гумусовому горизонту, поскольку свинец легко комплексируется с гумусовыми кислотами. Хелатная форма свинца с фульвокислотами достаточно подвижна и в состоянии мигрировать вниз по профилю. Наиболее ярко профильная дифференциация свинца проявляется в почвах дерново-подзолистого ряда: в подзолистом горизонте запасы свинца в иле составляют лишь 20--30% от валовых, в иллювиальном - 60-75% [105].

Установлено, что выщелачивание свинца из почвы почти не происходит. Он мигрирует в основном в бикарбонатной форме, а также в составе органических комплексов [106, 107]. Из почвы свинец вымывается существенно слабее кадмия, цинка и меди, поскольку прочнее удерживается гумусом [108].

Другим источником загрязнения почв свинцом являются металлургические предприятия, их отрицательное воздействие может проявляться на расстоянии более 20, иногда до 40 км. Максимальное накопление свинца отмечено на расстоянии до 2 км. Накопление элемента происходит , как правило, в слое 0-30 см. В зоне наибольшего загрязнения, например, свинцовоплавильным заводом валовое содержание элемента в почве может превосходить фоновое в 200 раз, а количество кислоторастворимой формы элемента в слое 0-4 см достигает 12200 мг/кг [109].

При добыче свинцовых руд почвы загрязняются меньше, но и в этом случае в них может содержаться до 668 мг/кг свинца [73]. Свинец представляет серьёзную опасность для здоровья животных и человека, причем он наиболее опасен при попадании в организм респираторным путем, поскольку такой свинец выводится из организма хуже, чем попавший с пищей. Неорганические соединения свинца ($Pв^{2+}$) нарушают обмен веществ в организме и являются ингибиторами ферментов.

В растения свинец поступает двумя путями: поглощается корнями и листьями. Органы растений, способные к интенсивному газообмену с окружающей средой, содержат больше свинца. Содержание элемента в растении возрастает непропорционально увеличению концентрации его в почве. Например, в люцерне концентрация свинца увеличилась вдвое лишь при 18-кратном увеличении его содержания в почве [110].

Наиболее интенсивное поступление свинца в растения происходит на кислых дерново-подзолистых почвах, значительно меньшее, когда эти почвы произвесткованы, и совсем небольшое - на черноземах [43] .

Обычное содержание свинца в сельскохозяйственных культурах, используемых в пищу, находится в пределах 1-5 мг/кг сухого вещества.

Невысокая фитотоксичность свинца, видимо, объясняется наличием хорошо действующей в растении системы инактивации элемента, проникающего в корневую систему. Растения, выращенные на почвах со средним фоновым содержанием свинца, содержат элемент в концентрации от 0,01 до 3 мг/кг [111].

Сельскохозяйственные растения обладают разной чувствительностью к концентрациям свинца в почве. Кроме того, на накопление свинца в растениях влияет не только фаза их развития, но и тип почв [112].

Высокие концентрации свинца в почвах могут существенно подавлять ферментативную активность почвы, активность почвенной биоты и рост растений [113]. Установлено, что свинец, внесенный в почву в составе любого соединения в дозах 500-2000 мг/кг почвы, подавляет разложение целлюлозы и нарушает процессы респирации почвы, причем степень токсичности свинца зависит от того, в состав какого соединения он применялся. Наиболее токсичными оказались неорганические соединения элемента [114].

Количество свинца, вовлеченное в биологический круговорот на почвах с фоновым содержанием, небольшое и варьирует от 0,5 до 5 г/га. Вынос элемента с урожаем в большой степени зависит от выращиваемых культур, а также от типа почв, их окультуренности и применяемых удобрений. Так, например, вынос с урожаем картофеля на дерново-подзолистых почвах варьирует от 0,8 до 1,9 г/га, а вынос с урожаем кормовой свеклы на тех же почвах

составляет 2,8-9,2 г/га 13,115 . Количество свинца в траве, равное 2-14 мг/кг, считается нормальным, свыше 60 мг - фитотоксичным. Количество свинца в кормах, превышающее 10-15 мг/кг в расчете на воздушносухое вещество, может оказать негативное воздействие на жвачных животных [57,116].

На почвах, содержащих опасное количество свинца рекомендуется проводить внесение органических удобрений и извести. В этом случае происходит инактивация наиболее подвижных форм элемента: образование комплексов (Рв-органическое вещество) и уменьшение подвижности соединений свинца при повышении рН почвы [117,118].

1.5. Кадмий

Кадмий - один из наиболее токсичных элементов как для растительных, так и для теплокровных организмов. В почву он поступает с пылью и осадками в районе предприятий металлургии, большие его количества содержатся в отходах гальванических и лакокрасочных производств, он попадает на сельскохозяйственные земли с удобрениями в виде шламов сточных вод, с фосфорными удобрениями и гербицидами. Окись кадмия является одной из преобладающих форм кадмия в аэрозольных выбросах. Значительным источником загрязнения атмосферы стало сжигание твердого и жидкого топлива. Например, содержание этого металла в угле и нефти равно 0,2-2 и 0,001-2 мг/кг топлива соответственно. Ежегодно во всем мире с дымовыми газами электростанций и промышленных котельных выбрасывается в окружающую среду до 100 тонн кадмия. Переработка металлолома и сжигание разнообразных отходов дополнят загрязнение атмосферного воздуха, а, следовательно, и сопредельные среды - почву, воду, все живое [119].

В шламах сточных вод западных стран содержится кадмия от 2 до 1500 мг/кг сухой массы. В Швеции непригодным для сельского хозяйства считается шлам, содержащий больше 25 мг/кг 120 , в США - более 50 [121], для стран СЭВ - более 10 мг/кг сухой массы.

Наибольшая концентрация этого элемента наблюдается в почвах вокруг металлургических предприятий. В радиусе до 2 км от источника загрязнения концентрация кадмия в почве (и воде)

может значительно превышать допустимую. В целом же загрязнение почв прослеживается в радиусе до 15 км.

В противоположность другим минеральным элементам (за исключением цинка) кадмий может накапливаться в относительно больших количествах в генеративных органах. В среднем его содержание в зерне может достигать 4 мг/кг (в соломе ячменя от 0,1 до 12 мг/кг) [41].

Токсические дозы кадмия для различных растений разные. В частности, для ячменя, например, определены три уровня концентрации кадмия в почве, влияющие на рост и развитие этой культуры: критический уровень - 20-50 мг/кг почвы вызывает снижение урожая на 10%, допустимый - вызывающий накопление кадмия в растении, не превышающее ПДК для кормов , и летальный уровень кадмия в почве, равный 50-100 мг/кг, который приводит к гибели растений [116].

Различные сельскохозяйственные культуры концентрируют кадмий неодинаково. Капуста, кукуруза и салат накапливают тяжелые металлы значительно активнее, чем, например, овес, горох, гречиха, морковь и редис. Пшеница обладает большой устойчивостью к кадмию: дозы 50-100 мг/кг почвы, вызывающие гибель ячменя и др. растений, в пшенице создают лишь некоторое увеличение содержания этого элемента в растении [122]. Салат и шпинат, активно концентрируя кадмий из почвы, могут накапливать его в тканях до 100 мг/кг, не проявляя при этом никаких признаков угнетения [123].

Кадмий относится к числу химических элементов, широко распространенных в окружающей среде. Кларк кадмия в литосфере равен $1,3 \cdot 10^{-5}$%. Кадмиевые минералы в природе не образуют рудных скоплений, а встречаются в них лишь как спутники цинка.

Концентрация кадмия в основных типах почв СССР равна 0,01-0,04 мг/кг [124]. В почвах Западной Сибири она колеблется в пределах 0,004-0,50 мг/кг.

Считается, что кадмий достаточно легко проникает из почвы в надземную часть растений, однако в опытах с питательными растворами основная часть элемента задерживалась в корнях, а в листья поступало лишь небольшое количество [125].

Кадмий обладает довольно высокой миграционной способностью, особенно в пределах pH 5-9 [126,127].

Аккумуляция элемента в почве зависит от её свойств, от

реакции среды и наличия гумуса [128]. Нейтральная или слабощелочная реакция почвенного раствора (дерново-подзолистые окультуренные почвы, черноземы), а также высокое содержание в почве органических веществ создают благоприятные условия для прочной фиксации кадмия [129].

При внесении в почву соединений элемента в дозах от I до 100 мг/кг показано, что подавляющее его количество задерживается в верхнем пахотном слое (0-20 см). Некоторое количество кадмия может мигрировать в глубь почвы в условиях промывного водного режима.

Накопление кадмия в растениях во многом зависит от его содержания в загрязненной почве. Если принять за максимальную безвредную концентрацию в растении 3 мг/кг сухой массы, то в этом случае содержание кадмия в кислых дерново-подзолистых почвах не должно превышать 5, а в черноземных почвах - 50-100 мг/кг [43, 130].

Кадмий проникает в растения преимущественно в фазу кущения, однако в фазу колошения его количество в вегетативных частях резко уменьшается [131].

Те количества кадмия, которые не приносят вреда растению, могут оказать пагубное влияние на здоровье человека, поскольку элемент обладает высокими кумулятивными способностями. Из животного организма кадмий удаляется чрезвычайно медленно - в течение 20-40 лет [132].

ПДК кадмия в растениях ещё не разработаны, однако имеются оценки содержания элемента в растительной пище и кормах. Допустимая доза кадмия в еженедельном рационе человека по норме ФАО-ВОЗ - 0,420-0,490 мг (в зависимости от веса индивидуума). Также отмечается, что для домашних жвачных содержание кадмия более 150 мг в кг сухого корма или норма более 5 мг/кг живого веса в сутки считаются опасными.

I.6. Цинк

Цинк в живой клетке играет чрезвычайно важную роль, обеспечивая нормальную жизнедеятельность растений, животных и человека.

Кларк цинка в литосфере равен 85 мг/кг. В осадочных горных

породах содержание цинка таково (мг/кг): в песчаниках - 5,2-31, в глинистых сланцах - 55-82, в карбонатных породах - 6,3-24 [47]. В зависимости от гранулометрического состава почвообразующие породы содержат неодинаковое количество цинка. Например, в Западной Сибири аллювиальные пески - 30,6; лессовидные суглинки - 71,7 мг/кг [133].

Среднее содержание цинка в почвах земного шара составляет 50 мг/кг. В почвах СССР валовое количество элемента колеблется от 17 до 83 мг/кг, а местами достигает 100 мг/кг [16]. В почвах Западной Сибири валовое содержание элемента равно 85,5 мг/кг, пределы колебаний - 34-123 мг/кг [133]. Эти данные относятся к наиболее гумусированному - пахотному - слою. Вниз по профилю почвы количество цинка обычно убывает.

В почве обычно присутствует несколько форм цинка: адсорбированная (до 14% от валового содержания элемента), органическая (свыше 7%), связанная с оксидами железа и алюминия (до 40% и более) [85].

Цинк является микроэлементом, выполняющим в растениях разносторонние функции. Он - составная часть нескольких ферментов. Растения содержат обычно 15-150 мг цинка в кг сухой массы. Вынос элемента с урожаем на незагрязненных почвах составляет 100-500 г/га в год [134].

Элемент распределяется по органам растений неравномерно. В пшенице при цветении его больше всего в колосьях, в корнях примерно в 2 раза меньше [135]. Скорость поглощения цинка зерновыми культурами максимальна, как правило, в фазе кущения, когда 72% всей потребности растений в цинке покрывается за счет ранних запасов и 28% - за счет дополнительного поглощения из почвы [136].

На большом числе культур выявлено, что при обогащении почв тяжелыми металлами, в том числе и цинком, происходит четко выраженная видовая дифференциация фитоценоза, поскольку различные виды растений отличаются по способности накапливать цинк [137].

Главными источниками загрязнения окружающей среды цинком являются предприятия металлургии, особенно цветной, приборо- и машиностроительной отраслей. Цинк поступает также в окружающую среду при сжигании топлива на ТЭЦ. Много цинка содержится в осадках сточных вод [138]. Степень загрязнения почвы цинком

вблизи производственных корпусов достигает весьма значительных величин, однако по сравнению с другими тяжелыми металлами цинк имеет меньший радиус распространения. Наибольшая его концентрация обнаруживается в 500 м от источника выброса, а на расстоянии 5-7 км его избыток в почве незначителен [8] . При измерении содержания цинка в почве вокруг промышленных предприятий необходимо учитывать рельеф местности и направление преобладающего ветра, поскольку на расстоянии до I км от цинкового завода,доля цинка составляет I-3% его общего выброса, в то время как на расстоянии I0 км по направлению ветра - I8% [I39]. В наиболее загрязненных цинком почвах содержание элемента достигает 6000 мг/кг, что во много раз превышает ПДК, равную 300 мг/кг [I40].

Фактором загрязнения почв цинком может стать осадок сточных вод при его использовании в качестве органического удобрения в сельском хозяйстве. Обычно в нем содержится большое количество элемента: в шламах Великобритании, например, содержится от 700 до 49000 мг/кг цинка. В Швеции считается непригодным к использованию шлам, содержащий цинка более I0000 мг/кг сухого вещества [I20]. В проекте требований к сточным водам, разработанном для стран СЭВ, предполагается считать за ПДК цинка в сточном шламе не более 2000 мг/кг сухой массы.

По сравнению с ртутью, кадмием и свинцом цинк обладает меньшей фитотоксичностью. Негативный эффект его обнаруживается в почвах с малой емкостью катионного поглощения при 700 кг/га, а на почвах с большой емкостью - до 2000 кг/га. Цинк отличается большой миграционной способностью, однако его подвижность в почве в большой мере зависит от её свойств. Наибольшее влияние на поступление цинка в растения оказывает pH почвы. Так, максимальное количество подвижных его соединений содержится в кислой дерново-подзолистой почве, меньшее - в известкованной, совсем мало - в черноземе [I4I].

Избыток цинка в почве приводит к дисбалансу компонентов питания в растениях и отрицательно влияет на синтез и функции многих биологически активных соединений - ферментов, витаминов, гормонов.

В процессе приспособления у растений выработался механизм регуляции применительно к экзогенным концентрациям микроэлемента, но существует предел количеств цинка, с которым регули-

рующая система не справляется. Так, превышение концентрации элемента в растении в 2-3 раза по сравнению с нормальной уже влечет нарушения в развитии растения. Пределом концентрации цинка (для величины урожая) считается в травах - 100 мг/кг, в других культурах - 150-200 мг/кг воздушно-сухого вещества. Показано, что максимально допустимой концентрацией цинка в кормах можно считать 250 мг/кг сухого вещества. Однако приводятся и значительно большие величины, например, 500 мг/кг [142,143].

По мнению гигиенистов, в ежесуточном рационе человека содержание цинка не должно превышать 0,0605 мг, экстремальная же нагрузка может достигать 0,275 мг.

Ограничить негативное влияние избыточного цинка в почве на качество растительной продукции можно внесением органических удобрений, фосфатов или известкованием. Этот агротехнический прием приводит к повышению pH почвенного раствора, к уменьшению содержания обменных и доступных для растений форм цинка [144].

Очень сложно решить вопрос о той концентрации содержаний цинка в почве, которая влечет за собой предельно допустимое накопление его в кормовых растениях и продуктах питания. Если за критическое содержание цинка в растении принять 300 мг/кг сухого веса, то в дерново-подзолистой известкованной окультуренной почве цинка должно быть 125 мг/кг, в кислых почвах - существенно меньше, примерно 50 мг/кг. В черноземе такая концентрация при техногенном загрязнении будет близка к 250 мг/кг. Следует подчеркнуть, что чем выше буферность почв, тем выше будет критическая концентрация цинка в них [57,141].

1.7. Медь

Медь является микроэлементом, который, как и цинк, входит в состав живой клетки и является необходимым для её нормального функционирования, принимая активное участие в биохимических процессах, окислительно-восстановительных реакциях. Медь входит в состав целого ряда ферментов, в которых образует прочный комплекс со специфическим белком. Она широко участвует в процессах дыхания и репродукции, в ауксиновом и азотном обменах [137]. Медь может выступать также в качестве неспецифического активато-

ра биохимических процессов, присутствуя в активном центре комплекса металл - белок [II].

Поступление меди в окружающую среду, в том числе в почву, происходит в основном через аэрозольные выбросы и отходы промышленных предприятий различных отраслей. Её концентрация на загрязненных территориях в радиусе I-3 км от источника загрязнения может превышать допустимую величину на 2-3 порядка [139].

Опасным источником загрязнения почв медью могут стать осадки городских сточных вод при использовании их в сельском хозяйстве. В шламах США, например, меди содержится от 458 до 2890 мг/кг [85]. По стандартам этой страны безопасным в санитарно-гигиеническом отношении считается осадок, в котором содержится меди не более 750 мг/кг сухой массы [121]. В шламах сточных вод некоторых городов СССР количество меди достигло 1000 мг/кг сухой массы и более [145].

Кларк меди в литосфере равен 47 мг/кг. В базальтах содержится $1 \cdot 10^{-2}$%, в дунитах $1 \cdot 10^{-3}$% меди. Валовое содержание этого элемента в почвах СССР колеблется от 7 до 33 мг/кг, составляя в среднем примерно 20 мг/кг [16,74]. Валовое количество меди в почвах Западной Сибири составляет от 6 до 84 мг/кг, в среднем - 33,8 мг/кг [103].

Различные типы почв содержат разное количество меди. Так, дерново-слабоподзолистые, супесчаные и легкосуглинистые почвы характеризуются низкими концентрациями элемента - 6-8 мг/кг, что обусловлено невысоким содержанием его в почвообразующих породах [21]. При попадании в почву медь, как и цинк, прочно хелатируется в гумусе, концентрируясь в верхнем пахотном слое.

Содержание меди в растительных организмах в среднем равно 7,2 мг/кг воздушно сухой массы. При повышении концентрации меди в кормах до 15-20 мг происходят нарушения в метаболизме животных. Так, при содержании в корме меди более 40 мг/кг начинают страдать овцы, более 50 мг/кг - телята, при 120 мг/кг сухого корма и выше - коровы. В целом же верхняя пороговая концентрация меди для коромов сельскохозяйственных животных определена в 20-40 мг/кг [12].

Медь для растений более токсична, чем цинк. Концентрируется она в основном в листьях [137].

Медь переходит из почвы в растения довольно слабо. Так,

увеличение её содержания в почве в 12 раз приводит к возрастанию концентрации в растениях всего в 2 раза. Есть данные об увеличении концентрации меди в почве в 28 раз (с 300 до 8400 мг/кг) и сохранении при этом нормальной концентрации элемента в растении [123].

Растения накапливают медь с различной интенсивностью. Например, при увеличении содержания элемента в почве на 190-650% концентрация его в винограде возрастает на 170-390% соответственно, в луке, выращенном на почве, обогащенной медью на 160 и 300% по сравнению с контрольными участками, содержание меди увеличилось на 180 и 260% [27]. Эти данные свидетельствуют о том, что защитный механизм растений довольно свободно справляется с высокими концентрациями меди в почве, однако при содержании элемента в почве в дозе 8400 мг/кг мощности защитных сил растения становится уже недостаточно [42;33].

Литература

1. Рощин А.В. Загрязнение окружающей среды металлами // Металлы. Гигиенические аспекты оценки и оздоровление окружающей среды. - М., 1983. - С. 7 - 28.

2. Миланова Е.В. Загрязнение почв в процессе техногенеза //Актуальные проблемы изменения природной среды за рубежом. - М., 1979. - С. 79.

3. Несвижская Н.И., Сает Ю.Е. Геохимические основы определения предельно допустимых концентраций химических элементов в почвах // Труды II Всесоюзного совещания по исследованию миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1983. - С. 10 - 19.

4. Елпатьевский П.В., Аржанова В.С. Баланс и трансформация миграционных форм тяжелых металлов // Труды II Всесоюзного совещания по исследованию миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1983. - С. 89 - 97.

5. Бейкер Б.Г. // Химия окружающей среды. - М.: Химия, 1982. - С. 197 - 237.

6. Будун А.С. Влияние выбросов предприятий цветной металлургии в окружающую среду // Бюллетень Почвенного института. 1980. - Вып. 24. - С. 22 - 24.

7. Соловьев Г.А., Обухов А.И., Голубев М.В. Влияние свойств почвы и удобрений на накопление тяжелых металлов с/х культурами // Экологические проблемы сельского хозяйства. - М., 1978. - С. 147 - 148.

8. Vetter H. et al. // Berichte über Landwirtschaft. - 1974. - Bd. 52, H. 2. - S. 18 - 24.

9. Уильямс Д. Металлы жизни. - М.: Мир, 1975. - 240 с.

10. Коломийцева М.Г., Габович Р.Д. Микроэлементы в медицине. - М.: Медицина, 1970. - 288 с.

11. Ильин В.Б. Элементный химический состав растений. – Новосибирск: Наука, 1985. – 128 с.

12. Ковальский В.В., Раецкая Ю.И., Грачева Т.И. Микроэлементы в растениях и кормах. – М.: Колос, 1971. – 235 с.

13. Гармаш Н.Ю. Воздействие повышенного содержания тяжелых металлов в субстрате на пшеницу и картофель // Изв. СО АН СССР. Сер. биол. – 1983. – № 10, вып. 2. – С. 84 – 87.

14. Растения в экстремальных условиях минерального питания / Ред. Школьник М.Л. – Л.: Наука, 1983. – 177 с.

15. Пинский Д.Л., Фиала К., Моцик А., Душкина Л.Н. Исследование механизма поглощения меди, кадмия и цинка лугово-черноземной карбонатной почвой // Почвоведение. – 1986. – № 1. – С. 58 – 66.

16. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1976. – 248 с.

17. Bowen H.J.M. Trace elements in biochemistry. L. – N.Y.: Akad. Press, 1966. – 241 p.

18. I an Nang, Verloo M. Effect of Various Organic Materials on the Mobility of heavy Metals in soil // Environ. Pollut. – 1985. – Vol. 10. – N 4. – P. 241 – 248.

19. Умаров М.М., Азиева Е.Е. Некоторые биохимические показатели загрязнения почв тяжелыми металлами // Тяжелые металлы в окружающей среде. – М., 1980. – С. 109 – 115.

20. Kiekens L. Behavior of heavy metals in soils // Util. Sewage Sludge Land Rateis Appl. and Long-Term. Eff. Metals. Proc. Semin., Upsala. – 1984. – P. 126 – 134.

21. Cavallero N., Mebride M.B. Copper and cadmium absoption characteristics of selected acid and calcareans soils // Soil Sci., Soc. Am. J. – 1978. – Vol. 42, N 4. – P. 550 – 556.

22. Содержание тяжелых металлов в растворимых осадками формах в выпадениях в зависимости от расстояния от источника загрязнения / Махонько Э.П., Малахов С.Г., Блинов Б.К., Неспятина Т.В. // Труды I Всесоюзного совещания по исследованию миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. – Л.: Гидрометеоиздат, 1988. – С. 53 – 58.

23. Унанян С.А. Содержание свинца в почвах окрестностей

АН СССР. - 1979. - Т. 247, № 3. - С. 766 - 768.

45. Тихомиров Ф.А., Моисеев И.Т., Пристер Б.С. Формы природного и внесенного цинка в почвах и его поступление в растения // Агрохимия. - 1975. - № 12. - С. 90 - 96.

46. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. - 1962. - № 7. - С. 555 - 571.

47. Браунхлоу А.Х. Геохимия. - М.: Недра, 1964. - 463 с.

48. Айдиньян Н.Х., Троицкий А.И., Белавская Г.А. Распределение ртути в различных почвах СССР и Вьетнама // Геохимия. - 1964. - № 7, - С. 654 - 660.

49. Зырин Н.Г., Обуховская Т.Д. Ртуть в почвах и растениях // Агрохимия. - 1980. - № 7. - С. 126 - 140.

50. Lagerwerff J.V. // Micronutrients in agriculture. Proc. Symp., Muscle Shoals, Apr. 20 - 22, 1971. - Madison, Winsconsin, 1972. - P. 320 - 325.

51. Jonasson J. et al. // Canad. Mining. Met. Bull. - 1972. - Vol. 65, N 717. - P. 215 - 220.

52. McNeal J. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1974. - Vol. 38, N 12. - P. 170 - 179.

53. Whitby L.M. et al. // Canad. J. Soil Sci. - 1978. - Vol. 58, N 3. - P. 128 - 135.

54. Звонарев Б.А. Ртуть в почвах Северной Осетии: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. - М.: МГУ, 1981. - 24 с.

55. Jensen S. // Nature. - 1980. - Vol. 223, N 5207. - P. 2040 - 2045.

56. McLean A.J. // Canad. J. Soil Sci. - 1974. - Vol. 54, N 3. - P. 351 - 359.

57. Baker D.E., Chesnin. Chemical monitoring of soil for environmental anality and animal and human health // Andvances in Agronomi. - 1975. - Vol. 27. - P. 306 - 360.

58. Звонарев Б.А., Зырин Н.Г. Закономерности распределения ртути в почвах вблизи источника загрязнения // Почвоведение. - 1981. - № 4. - С. 32 - 40.

59. Краснокутская О.Н. Ртуть в почвах зоны влияния ртутного комбината: Деп. рук. - М., 1986. - 55 с. (Рук. деп. в ВИНИТИ, 1986, №3715-88).

60. McKeague J.A. et al. // Canad. J. Soil Sci. - 1974. - Vol. 54, N 4. - P. 421 - 427.

61. Малюга Д.П., Айвазян А.Д. Содержание микроэлементов в некоторых культурных и диких злаках // Труды Бурятского ин-та естественных наук. Вып. 2. Биогеохимия растений. - Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1969. - С. 154 - 160.

62. Dudas M. et al. // Canad. J. Soil Sci. - 1975. - Vol. 55, N 2. - P. 215 - 222.

63. Goton S., Koga H. // Plant and Soil. - 1977. - Vol.47, N 1. - P. 54 - 60.

64. Fang S. // Environ. Sci. and Technol. - 1978. - Vol. 12, N 3. - P. 285 - 288.

65. Beavford W. et al. // Physiol. plantarum. - 1977. - Vol. 39, N 4. - P. 451 - 457.

66. Ковалевский А.Л. Биогеохимические поиски рудных месторождений. - М.: Недра, 1984. - 172 с.

67. Gowen J.A. et al. // Pesticides Monit. J. - 1976. - N 10. - P. 734 - 739.

68. Хайниш Э. и др. Агрохимикаты в окружающей среде. - М.: Колос, 1979. - 357 с.

69. Мельников Н.Н. // Химия в с/х . - 1974. - № 2. - С. 34 - 37.

70. Найштейн С.Я. и др. Гигиена окружающей среды и применение удобрений. - Кишинев: Штиинца, 1987. - 144 с.

71. Findenegg G.R., Haunold E. // Bodenkultur. - 1972. - Bd. 23, N 3. - S. 18 - 24.

72. Зимаков И.Е. // Труды ВНИИ ветеринарной санитарии. - 1978. - Т. 61. - С. 24 - 26.

73. Брукс Ф.Ф. Загрязнение микроэлементами // Химия окружающей среды. - М.: Химия, 1982. - С. 371 - 413.

74. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. - М.: Изд. АН СССР, 1957. - 237 с.

75. Ведерина О.Т. Атомно-абсорбционное определение и содержание мышьяка в почвах: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. - М., 1979. - 16 с.

76. Lisk D. // Advances in agronom. - 1972. - Vol. 24, N 3. - P. 267 - 325.

77. Виноградов А.П. As в почвах Союза // Почвоведение. – 1948. – № I. – С. 26 – 32.

78. Grimmett R. et al. Occurrence of arsenic in soils and waters in the Waiotary Vally and its relation to stock health. New Zealand // J. Sci. Technol. – 1939. – Vol. 21, N 3. – P. 234 – 241.

79. Петрухин В.А., Андрианова Г.А., Бурцева Л.В., Виженский В.А., Лапенко Л.А., Юшкан Е.И. // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. – 1986. – Вып. 3. – С. 3 – 27.

80. Fassbender H. Gehalt, Formen und Fixirung von Arsenat in Vergleich zu Phosphat in Waldböden // Z. Pflanzenernahr. Bodenkunde. – 1974. – Bd. 137, N 3. – S. 503 – 508.

81. Bohn H. // Soil Sci. – 1976. – Vol. 121, N 2. – P. 238 – 245.

82. Jones J.S., Hatch M.B. // Soil Sci. – 1945. – Vol.60 – P. 277 – 285.

83. Handbook of geochemistry / Ed. Wedepohl K.H. – Berlin: Springer-Verlag, 1969. – 442 P.

84. McBride B.C., Wolfe R.S. // Biochemistry. – 1971. – Vol. 10. – P. 2317.

85. Adriano D.C. Trace elements in the terrestial environment. – New-York – Berlin – Heigenberg – Tokio: Springer-Verlag, 1986. – 5?3 P.

86. El Bassam N. et al. Arsenic transfer in soils.// Environ. Pollut. 6-th Annu. Meet. Cadarache. – 1975. – P. 241 – 247.

87. Шестакова Г.А., Мякотина Н.Ф. Улучшение плодородия почвы, загрязненной выбросами // Биологические науки. – Алма-Ата, 1975. – Вып. 2. – С. 19 – 25.

88. Потатуева Ю.А., Залегина В.А. Агрохимическое значение мышьяка // Агрохимия. – 1981. – № 7. – С. 139 – 140.

89. Woolson E. et al. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils. Contaminated field soils // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. – 1971. – Vol. 35, N 6. – P. 938 – 943.

90. Hess R. et al. // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. – 1976. Vol. 40, N 6. – P. 347 – 354.

91. Senesi et al. // Commun. Soil Sci. and Plant Anal. – 1979. – Vol. 10, N 8. – P. 247 – 259.

92. Colbourn P. // Sci. Total Environment. - 1975. - Vol. 4, N 4. - P. 129 - 137.

93. Lag J. // Acta Agric. Scand. - 1978. - Vol. 28, N 1. - P. 54 - 65.

94. Applied soil trace elements / Ed. Davies B.E. - John Wiley a. Sons. Chichester - New-York, 1980. - 482 p.

95. Finck A. Fertilizers and Fertilization. - Verlag Chemie, Weinheim - Basel, 1982. - 324 p.

96. Merry R.H., Tiller K.G. // Plant and Soil. - 1986. - Vol. 91, N 1. - P. 32 - 41.

97. Galba J., Polacek S. // Acta fytotechn. - 1973. - Vol. 28, N 12. - P. 679 - 684.

98. Nriague G.O. Global inventory of natural and antropogenic emission of trace metals to the atmosphere // Nature. - 1979. - Vol. 279, N 5712. - P. 409 - 411.

99. Минеев В.Г., Алексеев А.А., Тришина Т.А. Тяжелые металлы и окружающая среды в условиях современной химизации // Агрохимия. - 1982. - № 9. - С. 126 - 140.

100. Большаков В.А. и др. Загрязнение почв и растительности тяжелыми металлами. - М., 1978. - 52 с.

101. Измеров Н.Ф., Широков Ю.Г., Иванова Н.Ю. Свинец в окружающей среде и его гигиеническое значение // Металлы. Гигиенические аспекты оценки и оздоровление окружающей среды. - М., 1983. - С. 86 - 98.

102. Tiller K.G. // Austral. J. Agric. Research. - 1986. - Vol. 37, N 4. - P. 393 - 402.

103. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в почвах Западной Сибири // Почвоведение. - 1987. - № 11. - С. 87 - 94.

104. Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах / Ред. Зырин Н.Г. - М.: МГУ, 1979. - 387 с.

105. Журавлева Е.Г. Закономерности распределения микроэлементов в почвах // Химия почв. Микроэлементы в почвах и современные методы их изучения. - М., 1985. - С. 6 - 11.

106. McGrath S.P. Persistence of metals in a long-term sewage sludge experiment // Heavy Metals Environ. Int. Conf. Sthens., Sept. 1985, Vol. 1, Edinburg. - 1985. - P. 339 - 341.

107. Белицина Г.Д., Вертинский Ю.К. Свинец в некоторых почвах восточной части Московской области // Тр. ИЭМ. - 1983. Вып. II (97). - С. 51 - 62.

108. Ильин В.Б., Степанова М.Д. Относительные показатели загрязнения в системе почва - растение // Почвоведение. - 1979. - № 11. - С. 61 - 67.

109. Сердюкова А.В. Свинец в почвах техногенного и природного ландшафта и потребление элемента растениями: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. - М.; МГУ, 1981. - 24 с.

110. Григорьева Т.И. Переход свинца из почвы в растения как один из критериев гигиенического нормирования // Труды I Всесоюзного совещания по исследованию миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1980. - С. 203 - 207.

111. Woggon H., Jehle D., Raad M. Zum Übergang toxischer Schwermetalle aus dem Boden in Erntegüter// Nahrung. - 1982. - Bd. 26, N 5. - S. 465 - 477.

112. Устенко В.В. Поступление свинца в растения в вегетационном опыте и в полевых условиях // Труды III Всесоюзного совещания по исследованию миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - С. 179 - 183.

113. Doelman P., Haanstra. Effect of Lead on the decomposition of organic matter // Soil Biol. and Biochem. - 1979. - Vol. 11, N 5. - P. 481 - 485.

114. Булавко Г.И., Наплекова Н.Н. Влияние различных соединений свинца на биологическую активность почв // Изв. СО АН СССР. Сер. биол. - 1982. - № 10/2. - С. 85 - 89.

115. Обухов А.И., Поддубная Е.А. Содержание свинца в системе почва - растение // Труды I Всесоюзного совещания по исследованию миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1980. - С. 192 - 197.

116. Первунина Р.И. Динамика соединений кадмия в почве в условиях модельного полевого опыта // Труды I Всесоюзного совещания по исследованию миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1983. - С. 97 - 101.

117. Cox W.J., Rains D.M. // J. Environ. Quality. - 1972. - N 1. - P. 19 - 28.

118. Wong M.H., Bradshaw A.D. // New Phytology. - 1982. - Vol. 91, N 2. - P. 241 - 245.

119. Буштуева К.А., Бобкова Т.Е., Лифлянд Л.М., Ушникова Т.С. Гигиенические аспекты загрязнения окружающей среды кадмием и молибденом // Металлы. Гигиенические аспекты оценки и оздоровления окружающей среды. - М., 1983. - С. 126 - 136.

120. Tillander V. // J. Water Pollut. Control Fed. - 1975. - Vol. 47, N 41. - P. 894 - 915.

121. Shipp R., Bacer D. // Compost Sci. - 1975. - Vol. 16, N 2. - P. 194 - 203.

122. Ильин В.Б., Степанова М.Д. Распределение свинца и кадмия в растениях пшеницы, произрастающей на загрязненных этими металлами почвах // Агрохимия. - 1980. - № 5. - С. 114 - 119.

123. Алексеев Ю.А. Тяжелые металлы в почвах и растениях. - Л.: Агропромиздат. Ленинградское отделение, 1987. - 142 с.

124. Ровинский Ф.Я., Бурцева Л.В., Петрухин В.А., Черханов Ю.П., Чичева Т.Б. Фоновое содержание свинца, ртути, мышьяка и кадмия в природных средах (по мировым данным) // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. - 1982. - Вып. 1. - С. 14 - 35.

125. Pettersson O. // Plant and Soil. - 1976. - Vol. 45, N 2. - P. 241 - 249.

126. Christensen T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations // Water, Air and Soil Pollut. - 1984. - Vol. 21, N 1 - 4. - P. 115 - 125.

127. Khan D.H., Frankland B. Chemical forms of cadmium and lead in some contaminated soils // Environ. Pollut. - 1983. - Vol. 6, N 1. - P. 833 - 840.

128. Первунина Р.И., Зырин Н.Г. Миграция соединений кадмия в модельном агробиоценозе // Труды I Всесоюзного совещания по исследованию миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1980. - С. 182 - 191.

129. Siegel O., Jsermann K. Planzliche Production und Cadmium - belastung durch die Nahrung // Mitt. Landbau. - 1982. - N 3. - S. 1 - 25.

130. Page A.L., Bingham F.T. Cadmium residues in the environment // Residues Rev. - 1973. - Vol. 48, N 1. - P. 44 - 47.

131. Первунина Р.И., Зырин Н.Г., Малахов С.Г. Показатели загрязнения системы почва - с/х растения кадмием // Труды Института экспериментальной метеорологии. - М., 1987. - Вып. 14(129). - С. 60 - 65.

132. Schrepping S., Heins K. Cadmium-Emission und Staubniederschlag. Ein Beitrag zur Aufklärung der Zusammenhänge // Staub - Reinhaltung der Luft. - 1978. - Bd. 38, N 5. - S. 172 - 174.

133. Ильин В.Б. Биогеохимия и агрохимия микроэлементов в южной части Западной Сибири. - Новосибирск: Наука, 1973. - 391 с.

134. El Bassam N., Thorman A. // Compost Sci. Land Utiliz. - 1979. - Vol. 20, N 6. - P. 30 - 39.

135. Трейман А.А. Потребности яровой пшеницы в макро- и микроэлементах // Агрохимия. - 1981. - № 11. - С. 64 - 72.

136. Sims T., Boswell F. // J. Environ. Qual. - 1979. - Vol. 7, N 4. - P. 501.

137. Школьник М.Я. // Микроэлементы в жизни растений. - Л.: Наука, 1974. - С. 113 - 156.

138. Минеев В.Г., Алексеев А.А., Тришина Т.А. Цинк в окружающей среде // Агрохимия. - 1984. - № 3. - С. 94 - 105.

139. Махонько Э.П. и др. Загрязнение почв тяжелыми металлами вокруг цинкового завода / Махонько Э.П., Малахов С.Г., Вертинская Г.К., Неспятина Т.В. // Труды Института экспериментальной метеорологии. - 1983. - Вып. 11 (97). - С. 68 - 72.

140. Рэуце К., Кырстя С. Борьба с загрязнением почвы. - М.: Агропромиздат, 1986. - 221 с.

141. Бансал Р.Л., Каплунова Е.В., Зырин Н.Г. Состояние цинка в почвах и транслокация его в растениях при высоких концентрациях элемента // Почвоведение. - 1982. - № 10. - С. 36 - 41.

142. Cottenie A. et al. // Qual. Pleantarum. - 1976. - Vol. 26. - P. 273 - 285.

143. Underwood E.J. Trace elements in human and animal nutrition. - Academic Press. New-York, 1977. - 545 p.

144. Saiid M. Recovery of adsorbed zinc in acid soils as influenced by prior phosporus applications // Plant and Soil. - 1979. - Vol. 52, N 3. - P. 447 - 450.

145. Алексеев Ю.В. // Бюллетень Почвенного института. - 1986. - № 38. - С. 1 - 84.

ГЛАВА 2

ТОКСИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ *

И.С.Ломоносов, Г.А.Леонова, А.О.Шепотько

Ртуть накапливается в различных звеньях трофических цепей за счет способности живых организмов кумулировать этот металл д концентраций, в сотни и тысячи раз превосходящих его содержание в окружающей среде. По токсикологическим свойствам соединения ртути классифицируются на следующие группы: элементарная металлическая ртуть, неорганические соединения, алкильные соединения с короткой цепью (метилртуть, этилртуть) и другие ртутьорганические соединения [I].

Металлическая ртуть (в отличие от паров) токсически индифферентна. Пары ртути и её соединения, поступая в организм даже в сравнительно малых концентрациях, взаимодействуют с солями крови и тканей, блокируя функциональные (преимущественно сульфгидрильные) группы белков. Тиогруппы в процессе блокирования ртутью теряют свои реакционные свойства [2].

Органические соединения ртути: метил-, этил-, фенилртуть и другие более токсичны, чем неорганические. Это связано с тем, что органические соединения ртути хорошо растворяются в липидах и легко связываются с белками, способствуя свободному проникновению их в клетку. Наиболее токсичны алкилртутные соединения с короткой цепью, например, метилртуть, которая отличается более высокой стабильностью в окружающей среде, чем другие соединения и четко выраженными кумулятивными свойствами. Токсическое действие алкильных соединений ртути характеризуется в основном не-

* Данная глава содержит сжатое изложение основных сведений о токсикологии ртути. Более подробно различные аспекты этого вопроса освещены в последующих главах, а также в гл. 3. Примеч. ред.

обратимыми поражениями нервной системы [3].

Ртуть в организме отлагается в почках, печени, мозге, толстых кишках, легких, костях. Выделение её из организма происходит органами дыхания (с выдыхаемым воздухом), почками, кишечником, слюнными, потовыми и молочными железами [2].

Наряду с прямым токсическим действием на организм особую опасность представляют отдаленные биологические последствия отравления ртутью, связанные с мутагенным, эмбриотоксическим и гонадотоксическим действием её соединений [4].

Рассмотрим токсическое действие соединений ртути на гидробионты, фауну суши и человека.

Присутствие в водной среде соединений ртути за счет уменьшения интенсивности фотосинтеза водорослей на 10-90% приводит к снижению первичной продукции. При действии ртути на Hidrilla verticulatus, Pistia stratiotes, Salvina molesta в концентрациях 1 - 1000 мкг/л наблюдалось сильное повреждение листьев, снижение интенсивности фотосинтеза и прироста биомассы. Концентрация ртути 5000 мкг/л и выше вызывала признаки старения у Salvina natans, уменьшение содержания хлорофилла, белка, РНК, снижение сухого веса, активности каталаз и протеаз при одновременном повышении содержания свободных аминокислот. Концентрация ртути 10000 мкг/л приводила к гибели растений в течение первых суток [5-7]. Ингибирование ртутью фотосинтетической активности в большей степени происходит у водорослей в стационарной фазе развития (старые культуры), нежели в экспоненциальной (молодые культуры). К возможным причинам неодинакового реагирования старых и молодых водорослей на ртуть, в первую очередь, относят различия в метаболическом состоянии и в кинетике накопления и выведения металла. Механизм поглощения ртути у водорослей осуществляется, по-видимому, путем пассивной абсорбции [8,9].

Токсичность соединений ртути для морских и пресноводных беспозвоночных зависит от их видовой принадлежности, стадии развития и условий окружающей среды. Микроскопические виды, такие как коловратки, более чувствительны к воздействию ртути, что связано с большой, по сравнени о объемом, площадью их тела, увеличивающей вероятность проникновения ртути. В то время, например, олигохеты, значительно устойчивее к воздействию ртути [1].

Зоопланктон принимает непосредственное участие в транспорте ртути из осадков в рыбу. Обнаружена зависимость концентрации ртути в теле водных беспозвоночных от содержания её в донных отложениях. Биодоступность ртути коррелирует со степенью её связанности с органической фракцией грунта. Большая часть ртути ассоциирована с органическими веществами типа гуминовых и фульвокислот, и доступность металла для водных беспозвоночных уменьшается с увеличением концентрации органических соединений в осадках [10-12]. Хорошими индикаторами биологической доступности ртути, присутствующей в донных отложениях, являются также моллюски Scrobicularia plana и Macoma baltica [13].

Личинки водных беспозвоночных более чувствительны к воздействию ртути по сравнению со взрослыми стадиями. Так, летальная концентрация хлорида ртути, вызывающая гибель 50% особей моллюсков Crepidula fornicata, составляла для личинок 60 мкг Hg/л, тогда как для взрослых организмов - 330 мкг Hg/л. Минимальная пороговая концентрация ртути для личинок креветок составляет 41 мкг/л [14,15]. Гонадотоксический эффект ртути у некоторых водных беспозвоночных (в частности, у креветок) выражается в вакуолизации ооцитов с последующим разрушением оолеммы и слиянием соседних ооцитов [16]. В эритроцитах морского двустворчатого моллюска Scaphara broughtoni ртуть вызывает гемолиз. Причина - окисление SH-групп и образование межмолекулярных связей [17].

Соединения ртути нарушают углеводный обмен у водных беспозвоночных. Воздействие дихлорида ртути вызывало у черноморских мидий понижение гликогена в жабрах до 15,8 % по сравнению с контролем. Это объясняется тем, что моллюски на большие концентрации токсиканта реагируют прекращением фильтрации воды или уменьшением её скорости (от этого зависит и суммарное количество адсорбированной ими ртути). В печени и гонадах, в отличие от жабр, количество гликогена уменьшается медленнее.

Показано, что органическая ртуть накапливается водными беспозвоночными и рыбами в большей степени и является более токсичной, чем неорганическая. Так, хищные креветки C. grangon, собранные в загрязненных ртутью водах, накапливают 4 % неорганической и 75 % органической ртути. Скорость накопления органической

ртути из морской воды (с концентрацией ртути 0,98 мкг/л) в 30 раз выше, чем неорганической. Метилртуть составляет более 70 % от общего содержания ртути в рыбах Женевского озера (окунь, плотва, налим); 63-79 % в тканях рыб озера Онтарио (кижуч, чавыча, кумжа, таймень); около 81 % в донной рыбе Citharus linguatula из различных районов Тирренского моря [13,18,19].

Исследования на выживаемость половозрелых особей и молоди медаки при действии растворов различных соединений ртути показали, что токсичность хлорида метилртути была почти в 10 раз выше, чем хлорида ртути и тесно связана с температурой, жесткостью pH водной среды, а также с содержанием растворенного кислорода. Токсичность ртути для Notopterus notopterus выше при более высокой температуре и низких содержаниях кислорода. В общем случае чувствительность рыб к действию ртути снижается с повышением pH и жесткости воды [1,20,21].

Установлена зависимость между концентрацией ртути в рыбах и характером их питания. Наименьшие концентрации (0,2 мкг/г) обнаружены в бентофагах; промежуточные (0,2 - 0,5 мкг/г) в рыбах, питающихся планктоном и беспозвоночными. Наибольшие концентрации ртути отмечаются в хищных рыбах, т.е. с повышением трофического уровня концентрация ртути увеличивается. Таким образом, характер питания может быть важным условием, способствующим бионакоплению ртути в рыбах даже в условиях отсутствия антропогенного загрязнения вод [22].

Метилртуть легко проникает через кожу, жабры и пищеварительный тракт. Уровни её содержания обычно несколько выше в органах (печени), нежели в мышечной ткани рыб. Доля органической формы для мяса и печени составляет 50 и 70 % от общего содержания ртути соответственно [21,23,24]. Поэтому печень является наиболее подходящим органом для индикации уровней накопления ртути у рыб. Соотношение содержания ртути в печени и мышцах около 0,5 говорит о стабильном состоянии среды обитания рыб; соотношение, превышающее 1 - о значительном нарушении [23].

По степени эмбриотоксического и тератогенного воздействия на рыб ртуть занимает одно из первых мест среди других тяжелых металлов. Среднее время инкубации икры радужной форели снижается при концентрациях ртути 0,3 и 1 мг/л на 58 и 66 % соответственно. При концентрациях ртути 3 и 10 мг/л выклев из большинства

икринок вообще не происходил. Ртуть во всех концентрациях (от 0,3 до 10 мг/л) снижала среднее время выживаемости эмбриона. В результате действия метилртути у 40% самок фундулюса полученная икра была нежизнеспособной [25,26].

Эмбрионы рыб способны переносить более высокие концентрации ионов ртути, нежели личинки. Способность зародышей камбалы выдерживать большие концентрации ртути, по сравнению с личинками, объясняется тем, что мембрана зародыша препятствует проникновению ионов ртути внутрь эмбриона. Устойчивость эмбрионов фундулюса к действию хлорида ртути можно объяснить связыванием ионов ртути белком металлотионеином. У эмбрионов, не испытавших на себе тератогенное действие ртути, содержание металлотионеина было в 2 раза выше, чем у зародышей, подвергшихся тератогенному воздействию. Во время икрометания икринки фактически не содержали металлотионеин, что предполагает его более поздний синтез для повышения устойчивости к действию ртути на ранних стадиях развития, которые являются критическими относительно образования уродств и указывают на активность гена, ответственного за синтез металлотионеина [27,28].

Доказано, что хлориды ртути и метилртути препятствуют всасыванию кишечником рыб незаменимых аминокислот - лейцина, изолейцина, метионина и лизина. Хлорид ртути более сильный ингибитор, снижающий на 20-80% поглощение аминокислот в кишечнике фундулюса и рыбы-жабы. Ионы Hg^{2+} находятся на поверхности слизистой оболочки кишечника, тогда как более липофильные CH_3Hg^+ быстро проникают в эпителиальные клетки и ингибируют внутриклеточную продукцию энергии, необходимую для транспорта аминокислот [29,30].

Длительное воздействие метоксиэтилового хлорида ртути (8 недель) на особей огненного пунтиуса вызывает морфологические повреждения в ядре и цитоплазме зрелых эритроцитов крови, заключающиеся в вакуолизации, конденсации хроматина и гипохромии. У незрелых эритроцитов выявлены мембранные нарушения. Аналогичные аномалии крови возникают под действием хлористой ртути. Так, после острого воздействия 181 мкг/л $HgCl_2$ на пресноводную костистую рыбу Barbus conchonius отмечалась вакуолизация, микроцитоз, разрушение цитоплазматических мембран эритроцитов, а также тромбоцитоз и гипертрофия клеток лимфоцитов (разрастание ци-

топлазмы) [31,32]. Влияние нитрата ртути на европейских и японских угрей выражается в кровоизлияниях в жабры, печень, кишечник а также в обильной коагуляции слизи и распуханием головы [33].

Гонадотоксический эффект, вызванный ртутным фунгицидом эмисаном (0,20 мг/кг), выражается у змееголовов (*Channa punctatus*) в задержке созревания яичников, которое характеризуется присутствием многочисленных незрелых ооцитов. У некоторых ооцитов происходит дегенерация ядер и некроз ядрышек [34].

Присутствие в среде ионов ртути приводит к менее полному использованию кормовой базы и снижению интенсивности питания. Это экспериментально подтверждено на личинках карпа при воздействии нитрата ртути [35].

Уровень содержания ртути у млекопитающих отражает её присутствие в пищевой цепи: хищники - всеядные - растительноядные. Наибольшее количество ртути отмечается в рыбоядных хищниках. Так, норки и выдры аккумулируют примерно в 10 раз больше ртути, чем их кормовые объекты - рыбы. Концентрация ртути в экскрементах этих хищных зверьков хорошо скоррелирована с содержанием её в рыбах, которыми они питаются. Норки и выдры являются чувствительными индикаторами для мониторинга загрязнения среды, даже при низких значениях загрязнения водоемов ртутью [15,36,37].

У растительноядных млекопитающих повышенное содержание ртути в легких характеризует поступление её из воздуха, тогда как высокие концентрации ртути в печени и почках отражают попадание её с пищей. Так, максимальные концентрации ртути в тканях легких у обследованных лосей Эстонии составляли 1,3 мг/кг, в почках - 0,77 мг/кг и в печени до 0,64 мг/кг [38].

Атмосферный перенос ртути и её аккумуляция лишайниками из воздуха является причиной накопления металла в копытных, которые поедают лишайники на высокогорных плато. Содержание ртути в травах и листовом опаде составляет только 0,001 мг/кг, тогда как в лишайниках от 0,05 до 0,2 мг/кг. Это объясняет повышенные концентрации ртути в печени северных оленей Норвегии (до 192 мкг/ /кг), у которых лишайники составляют значительную долю в пищевом рационе по сравнению с содержаниями этого металла в печени лосей и благородных оленей (1,08 и 29 мкг/кг, соответственно), не употребляющих лишайники к пищу [39]. Интересен факт выявления больших концентраций ртути в грибах и, соответственно, в

косулях, у которых грибы занимают не последнее место в питании [40]. Обнаружены значительные колебания содержания ртути у млекопитающих с возрастом. У гринд, например, концентрация ртути значительно ниже у детенышей и молодых животных, т.е. с возрастом происходит её накопление. У норок и выдр молодые и старые животные загрязнены ртутью больше, чем особи среднего (2 - 6 лет) возраста [36,41]. Аналогичная картина имеет место у крыс. Так, наименьшее проявление токсичности ртути отмечалось у 3- и 6 недельных крыс, наибольшее - у более молодых и старых животных [42].

Линька у многих млекопитающих способствует экскреции ртути с шерстью. Например, у японского сероу более 40% обнаруженной в организме ртути сосредоточено в шерсти [43].

По вредному воздействию на человека ртуть занимает одно из первых мест среди нескольких сотен токсичных веществ. Чрезвычайно широкое распространение ртути и концентрация её в месторождениях приводят к тому, что человек в процессе своей производственной деятельности высвобождает её в количествах, представляющих угрозу для его здоровья. Ртутное заражение окружающей среды в целом на планете все более возрастает вследствие увеличения темпов индустриального развития и захватывает все новые регионы. Ртуть, даже в очень малых дозах, обладает широким спектром биологического действия на человека и оказывает гонадотоксический, мутагенный, эмбриотоксический эффекты, способствуя развитию атеросклероза, нервных болезней и т.д. [4].

Ценным диагностическим методом определения содержания ртути в организме человека и для оценки возможного отравления ею является использование волос в качестве индикатора. Считается, что концентрация ртути в волосах отражает факт воздействия металла на человека, хотя не позволяет делать вывод о природе этого воздействия [44]. Содержание ртути в волосах характеризует накопление её в теле и меняется медленнее, чем в других диагностических субстратах (моче и крови). Симптомы болезни "Минамата" проявляются, когда содержание ртути в волосах составляет около 50 ч/млн., но и при 20 ч/млн. уже необходимо медицинское наблюдение [45]. Сравнительное изучение концентраций ртути в волосах хорошо сохранившихся мумий XУ века и современных жителей Гренландии показало, что содержание её увеличилось в 2,5

телей Гренландии показало, что содержание её увеличилось в 2,5 раза [4].

Приблизительно 80 % метилртути поступает в организм человека при употреблении в пищу морепродуктов и зависит от географических факторов и национальных особенностей питания. Исследования по определению концентраций ртути в волосах у людей из 13 стран, употребляющих в пищу рыбу 1 - 4 раза в месяц, показали, что максимальные концентрации ртути в волосах у жителей Австралии - 2,5 мкг/г, в США - 2,4 мкг/г, в Южной Африке - 1,9 мкг/г, в Великобритании - 1,6 мкг/г, в Новой Зеландии - 1,3 мкг/г и в Китае - 0,9 мкг/г [46,47].

Кроме традиционного пути попадания ртути в организм человека с рыбопродуктами отмечается возможность заболевания людей лейкозом при употреблении мяса крупного рогатого скота, содержавшего повышенные концентрации ртути. Статистически значимая корреляция установлена между загрязнением окружающей среды ртутьсодержащими фунгицидами (используемыми для протравливания зерна), заболеваемость лейкозом рогатого скота и заболеванием лейкозом фермеров, употреблявших в пищу мясо больных животных в сельскохозяйственном округе г.Кракова ПНР [48].

Накопление ртути может происходить в результате профессионального контакта людей с этим металлом, либо случайно при высокой экспозиции. Так, например, с увеличением стажа работы у дантистов обнаруживается усиление гиперчувствительности к ртути, повышение содержания её в различных органах, хотя амальгама - традиционное зубоврачебное средство - долгое время считалась нетоксичной. Ртутная амальгама стала подозреваться как фактор, опасный не только для персонала, но и для пациентов. У последних установлено увеличение количества выделяющейся в ротовую полость ртути при жевании, употреблении горячих напитков, курении, дыхании через рот [49].

Как отмечалось выше, соединения ртути обладают эмбриотоксическим и тератогенным действием. Это хорошо подтверждается опытами, проведенными на нескольких группах мартышек по изучению влияния на потомство метилртути. Показано, что в экспериментальных группах достоверно повышалось количество выкидышей и мертворождений. У потомства, родившегося от матерей, у которых содержание метилртути в крови находилось в пределах 1 - 2 ч/млн.,

наблюдались тенденции к задержке роста, микроцефалии и др. При концентрации метилртути свыше 2,5 ч/млн наблюдались аномалии развития головного мозга: некроз и лизис серого вещества вплоть до атрофии, сходные с теми, которые отмечались у людей [50].

Выявлено нарушение психического развития детей, чьи матери подвергались действию метилртути. В Кливленде (США) для определения причин большого поражения детей, рожденных от матерей в Минамата (Япония), получивших отравления ртутью, исследовали кровь 29 беременных и их новорожденных детей, а также плацентарный материал. Содержание CH_3Hg в эритроцитах матери 3,0±2,1 нг/г, в эритроцитах новорожденных 3,9±3,0 нг/г (на 30 % больше, чем у матери). В плацентарном материале содержание метилртути равнялось 1,4±1,1 нг/г [51]:

Ряд авторов [51,52] указывают, что на накопление ртути в организме детей оказывает влияние профессиональный контакт их родителей с этим металлом.

Биогенный круговорот ртути в окружающей среде является комплексным процессом, включающим многие пути и различные реакции, которые зависят от свойств поступающих соединений ртути, физико-химического состава природных систем и метаболического состояния организмов. Центральное положение в биологическом круговороте ртути занимает метилртуть. Неорганическая же ртуть представлена, чаще всего, в следовых количествах.

В условиях увеличивающегося загрязнения среды процессы бионакопления ртути, опосредованные пищевыми цепями, ведут к неблагоприятным последствиям. Опасность усугубляется тем, что для ртути в принципе не существует механизмов самоочищения - она лишь перемещается из одного природного резервуара в другой, взаимодействуя с различными категориями живых организмов, и повсюду оставляя видимые нежелательные последствия этого взаимодействия.

Однако биоаккумуляция в экологических пищевых цепях в свете учения В.И.Вернадского представляет собой неизбежный момент в общем обмене веществ в биосфере, и важно научиться использовать её в качестве потенциального рычага направленного воздействия на биосферу. Биоаккумуляционная способность экосистем должна быть использована так, чтобы, с одной стороны, минимизировать попадание примесей, особенно токсичных, в следующие звенья природных пищевых цепей, а с другой , пропускать возможно

большее количество сточных вод и других видов промышленных и бытовых отходов через эти природные "очистительные сооружения" с их высокой эксплуатационной надежностью.

Для реальной оценки поведения и токсичности загрязняющих веществ, в том числе и ртути, необходимо учитывать, в каких формах она находится в природных системах - окисленных или восстановленных, хелатированных или метилированных. Но этот вопрос является темой отдельного обзора.*

---

* См.,например, ч. 3, глава 2 - Примеч. ред.

Литература

I. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: Мир, 1987. - С. 140 - 168.

2. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия элементов. Ртуть. - М.: Наука, 1974. - С. II - I3.

3. Комаровский Ф.Я., Полищук Л.Р. Ртуть и другие тяжелые металлы в водной среде: миграции, накопление, токсичность для гидробионтов // Гидробиол. ж. - 1981. - Т. 17, № 5. - С. 71 - 83.

4. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. - М.: Наука, 1986. - 232 с.

5. Mhatre G.N., Chaphekar S.B. The effect of mercury on some aquatic plants // Environ. Pollut. - 1985. - Vol. A39, N 3. - P. 10 - 115.

6. Neuhaus J., Brady M., Siyali D. Mercury and organochlorine pesticides in fish // Med. J. Austral. - 1973. - Vol. 1, N 3. - P. 305 - 313.

7. Sen Asit A., Mondal Nitya G. Salvina natans - as the scarenger of Hg (II) // Water, Air, and Soil Pollut. - 1987. - Vol. 4, N 4. - P. 351 - 356.

8. Цвылев О.П., Ткаченко В.Н., Старцева А.И. Роль абиотического и биотического факторов в нарушении фотосинтетической активности водорослей в присутствии тяжелых металлов // Экологические аспекты химического и радиоактивного загрязнения водной среды. - М., 1983. - С. 7 - I4.

9. Bryan G.W. Some aspects of heavy metal tolerance in aquatic organisms // Effects of pollutants on aquatic organisms. - Cambridge: Cambridge University Press, 1976. - P. 7 - 34.

10. Bryan Geoffrey W. Bioavailability and effects of heavy metals im marine deposits // Wastes Ocean. - New York, e.a. 1985. - Vol. 6. - P. 300 - 330.

11. Di Ciulio R.T., Ryan E.A. Mercuru in soils, sediments, and clams from a North Carolina peatland // Water, Air and Soil Pollut. - 1987. - Vol. 33, N 1. - P. 15 - 24.

12. Nishimura H., Kumgai M. Mecury pollution of fishes in minamata bay and surrounding water: analysis of pathway of mercury // Water, Air, and Soil Pollut. - 1983. - Vol. 20, N 4. - P. 419 - 425.

13. Bryan G.W., Langston W.J., Hummerstone L. The use of biological indicators of heavymetal contamination in estuaries // Occas. Publ. Mar. Biol. Assoc. U.K. - 1980. - N 1. - P. 19 - 29.

14. Piyan B.T., Law A.T., Cheah S.H. Toxic levels of mercury for sequential larval stages of Macrobrachium rosenbergii // Aquaculture. - 1985. - Vol. 46, N 4. - P. 419 - 425.

15. Thain J.E. Effects of mercury on the prosobranch mullusc Crepidula fornicata: acute lethal toxicity and effects on gravth and reproduction of chronic exposure // Mar. Environ. Res. - 1984. - Vol. 12, N 4. - P. 531 - 540.

16. Sarojini R., Victor B. Toxicity of mercury on the ovaries of the caridean prawn, Cardina rajadhari (Bouvier) // Curr. Sci. India. - 1985. - Vol. 54, N 8. - P. 731 - 742.

I7. Челомин В.П., Бусев В.М. Влияние тяжелых металлов на эритроциты морского двустворчатого моллюска / Тихоокеанский океанологический институт Дальневосточного научного центра АН СССР. - Владивосток, 1986. - I6 с. - (Рукопись деп. в ВИНИТИ 6.03.86, № I54I-B).

18. Barghigiani C., Pellegrini D., Crioffre D., De Ranieti S., Bargagli R. Preliminary results on the northern Tyrrhenian Sea // Mar. Pollut. Bull. - 1986. - Vol. 17, N 9. - P. 813 - 820.

19. Corvi Cl. Contamination de la faune piscicole du Leman par certains metaux lourds // Colloq. eutrophisacertains et pollut. Leman, Geneve, 31 aout. - 3 sept., 1983, Programme et res, s.I, s.a., 3.8/6 - 3.8./10.

20. Eichenberger Elie. The Interrelation between essentiality and toxicity of metals in the aquatic ecosystem // Metal Ions Biol. Syst. - New York, Basel, 1986. - Vol. 20. - P. 20 - 45.

21. Sakaizumi Mitsuru. Effect of mercury compounds on adult fish and fry of the medaka, Oryzias latipes // J. Fac. Sci., Univ. Tokyo. - 1980. - Sec. 4, Vol. 14, N 4. - P. 431 - 437.

22. Wren C.D., Mac Crimmon H.R. Comparative bioaccumulation of mercury in two adacent freshwater ecosystems // Water Rés. - 1986. - Vol. 20, N 6. - P. 637 - 642.

23. Elsokkary I.H. Assessment of Mercury pollution in the coastal region of Ee Max at Alexandria Egypt // 7 Journees etund. pollut. mar. Mediterranee, Lucerne, 11 - 13 oct. 1984. - SI, 1985. - P. 114 - 119.

24. Koli A.K., Whitrome R., Walden B. Comparative analysis of inorganic elements in the musle and liver of some fish species // Environ.Inc.-1980.- Vol. 4, N 3.- P. 358 - 362.

25. Klaverkamp J.K., Macdonald W.A., Lillie W.R., Lutz A. Joint toxicity of mercury and selenium in salmonid eggs // Arch. Environ. Contam. and Toxical. - 1983. - Vol. 12, N 4. - P. 378 - 401.

26. Weis Judith, Weis Peddrick. A rapid change in methylmercury tolerance in a population of killifish, Fundulus heteroclitus, from a golf course pond // Mar. Environ Res. - 1984. - Vol. 13, N 3. - P. 304 - 312.

27. Cui Keduo, Lio Yumei, Hou Lanying //Хайян Юй Хурмао, Oceanol et. limnol. sin. - 1987. - Vol. 18, N 2. - P. 254 - 261.

28. Weis Peddrik. Metallothionein and mercury tolerance in the kilifish, Fundulus heteroclitus // Mar, Environ. Res. - 1984. - Vol. 14, N 1 - 4. - P. 48 - 59.

29. Farmanfarmajan A., Socci R. Inhibiticn of essential amino acid absorpion in marine fishes by mercury // Mar. Environ. Res. - 1984. - Vol. 14, N 1 - 4. - P. 28 - 40.

30. Farmanfarmajan A., Socci R., Barkalow D., Park C.H. Interaction of Hg, Ca, Mg, Na, Se within intestinal absorptive function in marine fish // Ocean Eng. and Environ, San. Diego, Calef, Nov. 12 - 14, 1985, Conf. Rel. Vol. 2. - New York, 1984. - P. 201 - 205.

31. Gill Tejendra S., Pant Jagdish C. Mercury - induced blood anomalies in the freshwater teleost Barbus conchonius Ham

Water, Air and Soil Pollut. - 1985. - Vol. 24, N 2. - P. 265 - 273.

32. Narayan Ram Raj, Sathyanesan A.G. A mercurial fungicide-induced nuclear changes in the oocyte of the teleost, Channa punctatus (Blich.) // Curr. Sci. (India). - 1986. - Vol. 55, N 24. - P. 513 - 519.

33. Кохненко О.С. Действие ртути на европейских и японских угрей в уоловиях экоперимента // Вопр. экспериминт. зоологии. - Минок, I983. - С. 27 - 3I.

34. Gill Teyendra S., Panf Jagdish C. Effect of organomercurial poisonig on the peripheral blood and metabolite levels of a freshwater fish // Ecotoxicol. and Environ. Safety. - 1985. - Vol. 10 N 2. - P. 203 - 217.

35. Столярова С.А. Особенности питания личинок карпа при воздействии азотнокислой ртути // Вестн. АН БССР. Сер. биол. - I985. - № I. - С. I5 - 2I.

36. Kucera Emil. Mink and otter as indicators mercury in Manitoba waters // Can. J. Zool. - 1983. - Vol. 61, N 10. - P. 837 - 844.

37. Mason C.F., Mac Donald S.M. Levels of Cd, Hg and Pb in otter and minc faeces from the United Kingdom // Sci. Total Environ. - 1986. - Vol. 53, N 1 - 2. - P. 59 - 67.

38. Hodreyarv Helvi, Ott Roman. On the occurrence of heavy metals in elks (Alces alces) // Heavy Metals Environ. Int. Conf., Heidelberg, Sept., 1983, Vol. 1. - Edinburgh, - P. 304 - 309.

39. Froslie A., Norheim G., Rambak J.P., Steinnes E. Levels of trace elements in liver from Norwegian moose, reindeer and red deer Wegian in relation to atmoshere deposition // Acta vet. Scand. - 1984. - Vol. 25, N 3. - P. 353 - 362.

40. Tataruch F. Die Schwermetallbelastung des Schalenwildes im Achental im Vergleich zu anderen Lebensraumen // Allg. Forst. - 1985. - Vol. 96, N 10. - P. 913 - 919.

41. Julshamm Kare, Andersen Allan, Ringdul Ole, Morcore Iacup. Trace elements intake in the Faroe Islands I. Element levels in edibleparts of pilot whales (Globicephalus meleatus) // Sci. Total. Environ. - 1987. - Vol. 65, Compl. ISSue.

42. Malykovic Teodora, Kostial Krista. The influence of

age on metatoxicity // Heavy Metals Environ. Int. Conf., Athens, Sept. 1985, Vol. 2. - Edinburgh, 1985. - P. 204 - 208.

45. Honda Katsuhisa, Ichiashi Hideki, Tatsukawa Ryo. Tissue distribution of heavy metals and their variation with age, sex and habitat in Jar nese serows (Capricornis crispus) // Arch. Environ. Contam. and Toxicol. - 1987. - Vol. 16, N 5. - P. 537 - 544.

44. Siegel B.Z., Siegel S.M., Mercury in human hair: uncertainties in the meaning and significance of "unexposed" and "exposed" in sample populations // Water, Air and Soil Pollut. - 1985. - Vol. 26, N 2. - P. 271 - 280.

45. Ohno H., Doi R., Tani Y., Harada M. Mercury content of Head harr from residents on the coast of Jakarta bay // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. - 1984. - Vol. 33, N 4. - P. 449 - 457.

46. Mottet N.K., Sham C.M., Burbacher T.M. Health risks from increases in methylmercury exposure // Environ. Health Perspect. - 1985. - N 63. - P. 314 - 323.

47. Airey D. Total mercury concentrationss in human hair from 13 countries in relation to fish consuption and location // Sci. Total Environ. - 1983. - Vol. 31. - N 2. - P. 236 - 245.

48. Janicki Kazimiers, Dobrowolski Jan, Krasnicki Kazimierz. Correlation between contamination of the rural environment with mercury and occurrence of ecukaemia in men and cattle // Chemosphere. - 1987. - Vol. 16, N 1. - P. 84 - 90.

49. Enwonwu C.O. Potential health hazard of use of mercury in dentistry: critical review of the literature // Environ. Res. - 1987. - Vol. 42, N 1. - P. 67 - 75.

50. Mottet N. Karle, Burbacher Thomas M. Recent findings on the reproductive and in embryopathic effects of methylmercury in primates // Heavy Metals Environ. Int. Conf. Athens. Sept., 1985, Vol. 2. - Edinburgh, 1985. - P. 293 - 298.

51. Kuhnert P.M., Kuhnert B.R., Erhard P., Prochaska A.L. Methyl and inorganic mercury levels im mate nal-placental-fetal tissue sets // Trace. Subst. Environ. Health - XIV. Proc. 14 th Annu. Conf. Columbia, Miss., June 2 - 5, 1980. - Columbia, Miss. S.A, 1981. - P. 304 - 309.

52. Ревич Б.А., Сотсков Ю.П., Троснина В.И. Накопление химических элементов в организме человека в техногенных геохимических аномалиях // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. - М., 1984. - С. 20 - 31.

ГЛАВА 3

НАКОПЛЕНИЕ РТУТИ И ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОСЛЯМИ И ВОДНЫМИ РАСТЕНИЯМИ

Т.А.Сафонова

Количество природных вод определяется, наряду с физико-химическими свойствами, деятельностью обитающих в водах живых организмов - гидробионтов. Поступление в гидросферу ядовитых веществ - токсикантов - делает актуальной задачу изучения живого населения водоемов, анализа взаимодействия этого населения с поступающими в водоем загрязнителями.

Среди множества токсикантов, попадающих в природные воды, особое значение имеют тяжелые металлы (ТМ). В том или ином количестве они всегда содержались в природных водах [I] , но в последние годы наблюдается тенденция к их накоплению в водоемах. Поступая в биосферу, ТМ активно включаются в миграционные циклы, аккумулируются в различных компонентах экосистем, в том числе, в гидробионтах. Особая опасность накопления ТМ в том,что в отличие от токсикантов, имеющих органическую природу и в большей или меньшей степени разлагающихся в природных водах, ионы ТМ сохраняются постоянно при любых условиях [I,2,3,4].

Естественный источник поступления ТМ в водоем - это миграция их из горных пород, но гораздо большее значение сейчас приобретает антропогенное загрязнение, которое добавляет к естественному выносу двукратное количество ртути и I2-I3-кратное количество свинца, меди, цинка [I] вместе с поступающими в водоем промышленными и коммунальными стоками, а также через атмосферные осадки. Последнее, например, предполагается в качестве причины высоких уровней ртути в южных и центральных областях Швеции [5].

Закономерностью распределения ТМ по акватории является по-

вышенная концентрация их вблизи мест поступления стоков и уменьшение её при удалении от источника локальных загрязнений, например, вниз по течению реки или по мере продвижения от внутренней части эстуария к океану [1,6,7].

Существует мнение, что ТМ, поступая в водоем, не рассеиваются в воде, а сосредотачиваются в донной биомассе [8]. Однако многочисленные данные показывают, что в водоеме происходит распределение ТМ по различным экзотопам, хотя донные осадки по сравнению с водой действительно значительно обогащены металлами [1,9,10]. Поступающие в воду ТМ переходят в гидроокислы, карбонаты и фосфаты, в воде происходит активная адсорбция их взвешенными частицами, которые являются основными переносчиками металлов [11]. В донных осадках ТМ содержатся в виде карбонатов,сульфидов и органометаллических комплексов и их содержание здесь на несколько порядков превышает таковое в воде (табл. 1).

В донных отложениях озер Канады их содержание в 1000 раз больше, чем в воде [12], в донных осадках прибрежной части Средиземного моря содержание Hg достигает 0,3 мкг/г, в открытой части моря оно редко бывает выше, чем 6 нг/л [13]. Содержание ртути в донных осадках загрязненной р. Лан (ФРГ) достигало максимума (568 мкг/кг) вблизи очистных сооружений, по мере удаления от которых оно снижалось [14]. На примере р. Оттава (Канада) изучалось распределение ртути и условий её переноса в речных экосистемах. Почти вся ртуть (96,7%) содержалась в донных отложениях, где её концентрация была 80,6 мкг/л в пересчете на сухую биомассу. Во взвешенном веществе содержалось 1,8% общего количества ртути, в воде - 1,3% [15].

Таким образом, в донных отложениях аккумулируется значительное количество ТМ, что может способствовать накоплению руд цветных металлов [16] в толще грунтов. Выступая как аккумуляторы ТМ, донные отложения очищают от последних воду, но в то же время повышают концентрацию ТМ для внутриводоемных экосистем и водопотребителей [17]. При изменении равновесия концентраций аккумулированные ТМ могут вновь поступать из донных отложений в воду, образуя очаг вторичного загрязнения [18].

Среди методов контроля за уровнем загрязнения природной среды ТМ одно из ведущих мест принадлежит биологическим. Эти методы позволяют получить наиболее достоверную оценку начального

Таблица I

Содержание металлов в воде (I) и донных осадках (II) некоторых водоемов (мкг/л) (по: I)

Металл	Водоем	I	II
Hg	оз. Поуэлл (США)	0,0I	30000
	оз. Эри	0,I3	600000
Cu	р. Иллинойс	5,0	I000-82000
	река в пром. районе СССР	I0-90	I50000-470000
Zn	р. Иллинойс	6I0,0	6000-339000
	река в пром. районе СССР	32-45	9600-205000
Cd	р. Иллинойс	2,0	200-I2000
Co	р.Иллинойс	6,0	I000-I8000
Cr	р. Иллинойс	38,0	2000-88000
Pb	оз. Верхнее	7-20	3000-I40000
Mn	фьорды Норвегии	27,4	66000
	река в пром. районе СССР	3-56	I50000-400000

этапа антропогенного пресса на экосистемы, когда химические или иные виды анализов ТМ не дают четкой картины [I9,20].

Одним из интересных объектов, изучению которого придается большое значение при оценке токсикологического загрязнения, являются микроскопические водоросли - первичные продуценты кислорода и органического вещества в водоеме. Их особенности - простота строения, высокий темп размножения, короткий жизненный цикл - делают их удобными в качестве тест-объектов при проведении токсикологических экспериментов и объектов наблюдений при изучении водоемов. Накоплены большие данные (табл. 2), подтверждающие способности микроскопических водорослей аккумулировать ТМ [I,3, 4,20,32,34,35].

Интенсивность поступления ТМ в клетки водорослей различна и зависит от множества факторов, в том числе от особенностей водоросли и вида металла. По некоторым данным [9] водоросли накапливают меньше металла, чем его содержится в воде, взвешенном ве-

Таблица 2

Накопление металлов водорослями и высшими водными растениями

Металл	Объект	Количество		Литературный источник
		абсолютн.	единица измерения	
I	2	3	4	5
Au	Chlorella vulgaris	I0	% от сухого веса	2I
Zn	Водоросли Большого барьерного рифа	0,27-38,6	мкг/г сухого веса	22
Cu	-"-	0,74-II,2	-"-	-"-
Cd	-"-	0,08-2,2	-"-	-"-
Ni	-"-	0,4I-46,I	-"-	-"-
Hg	-"-	0,005-0,320	-"-	-"-
Pb	Морская вода	40	нг/кг	23
	Бурые водоросли			
	а) в литорали	до 200	нг/г	-"-
	б) в верхней сублиторали	20-I20	-"-	-"-
	в) в средней сублиторали	20-30	-"-	-"-
Hg	Эстуарий, Конемяэйол (Южн.Финляндия):			24
	сестон > 25 мкм	0,7I	мг/кг	-"-
	высшие водные растения	0,43	-"-	-"-
Hg	Вода р.Оттавы	I5	нг/л	25
	Макрофиты	30-50	нг/г сухого веса	-"-
Ni	Synechococcus, Oscillatoria, Euglena	$1,1 \cdot 10^{1}$ - $3,3 \cdot 10^{3}$	КН	26
Cd	Chroococcus paris	53	мг/г сухого веса	27
Cu		I20	-"-	-"-
Zn		65	-"-	-"-
Cd	Макрофиты в районе Бермудских островов	I,I2	мкг/г сухого веса	28
Co		I0,52		
Cr		9,47		
Cu		9,69		

1	2	3	4	5
Fe		249,76		
Mn		4,79		
Ni		5,01		
Pb		18,84		
Zn		20,87		
As	Бурые водоросли	26,3-179,0	мкг/г	29
	Красные водоросли	12,5-31,3	-"-	-"-
	Зеленые водоросли	6,3-16,3	-"-	-"-
Cd	Nucella lapillus из зал. Кардиган	9,9-14,0	мкг/г су-	30
	-"- из Бристольского залива	30,8-55,4		
Cu	Водные мхи из водоемов Юры (Франция)	832	мкг/г	31
Cr		121		
Zn		156		
Pb		22		
Hg	Fucus vesiculosum на Рижском взморье	0,002-0,018	мг/кг сырой массы	32
	Красные водоросли	0,006		
	Зеленые водоросли	0,002-0,074		
Hg	Печеночный мох Jungermania vulcanicola	650	-"-	33

честве и донных отложениях. В р.Оттаве, о которой упоминалось выше [15], на всю группу гидробионтов, включая рыбу и водные растения, приходится 0,2% валового количества ртути. Но чаще отмечаются противоположные факты, говорящие о том, что концентрация некоторых металлов в водорослевых группировках может быть выше, чем в воде и грунтах. Это указано, например, для перифитона (водоросли обрастаний) в одной из рек США [37]. На одном из участков р. Усмань содержание свинца в воде, пробах ила и в планктоне равнялось соответственно 0.70+0,22 мг/кг, 8,8+1,7 ,

244,0±30,0 мг/кг сухого вещества [20]. В прибрежной части Черного моря в воде содержалось 0,04 мкг/л ртути, в донных отложениях - 0,10 мг/кг, в планктоне - 0,93 мг/кг [10].

В то же время следует помнить, что микроскопические планктонные водоросли трудно отделить от взвешенного вещества, и в донных отложениях, особенно в прибрежной части водоемов, обитает разнообразное водорослевое население. Поэтому часть металла, учтенного в грунтах и взвешенном веществе, приходится фактически на водоросли. На примере оз.Мичиган отмечено, что концентрация металлов, сорбированных на частицах, определяется обилием фитопланктона [36]. Именно фитопланктон может влиять на распределение металлов в природных водах, изменяя его вертикальный транспорт в толще воды [39].

Данные наблюдений в природе и лабораторных опытов показали, что коэффициенты накопления (КН) металлов растительными гидробионтами - отношение концентрации элемента в растениях (на 1 г сухого вещества) к концентрации его в воде (на 1 $см^3$) - могут быть очень больш ми. Так для Scenedesmus quadricauda КН цинка - 120, кобальта - 200, кадмия - 620 [40]. Отмечены большие вариации КН, например, для Cladophora fracta КН цинка изменяется в пределах 8-310, кобальта - 8-3400 [4].

Э.А.Гилева [41] на основании данных эксперимента (табл. 3) приходит к следующим выводам. Водоросли в целом дают более высокие КН, чем другие пресноводные организмы. КН разных элементов в пределах одного вида водоросли отличаются значительно большей вариабельностью, чем КН одного и того же элемента разными водорослями. Отсюда следует, что величина КН в большей степени определяется природой химического элемента, чем специфичностью организма. Поэтому градация элементов по степени их накопления в общих чертах одинакова для таких различных в систематическом отношении групп, как бактерии, водоросли, высшие водные растения и водные животные.

Изученные Э.А.Гилевой металлы группируются следующим образом: группа слабо накапливаемых (Ca ,Sr , Cs), промежуточная группа (Co, Ru) и группа сильно накапливаемых (Zn, Ce, Pm, Hg). Нитчатки в большинстве случаев интенсивнее аккумулируют химические элементы, чем одноклеточные и колониальные водоросли, в то же время элементы наиболее сильно аккумулируемые, в частности ртуть,

Таблица 3

Коэффициенты накопления (КН) металлов видами водорослей (по 4)

Металл / Водоросль	Co	Zn	Sr	Y	Ru
Scenedesmus quadricauda	390	775	I30	22050	3000
Chlorella vulgaris	I90	12500	I50	85100	860
Lagerheimia sp.	II450	43700	I500	22750	6950
Stichococcus bacillaris	650	25000	I40	30000	2000
Chladophora fracta	8750	6I00	1900	II9600	2550
Mougeotia sp.	238000	37000	I90	I5600	9300
Spirogyra crassa	I7000	I950	235	6850	2300
Spirpgyra sp.	5650	3I500	550	I4000	3200
Vaucheria terrestris	3200	I8500	350	35000	22300
Ulotrix sp.	6300	6000	220	32800	8700
Приближенные средние данные	28200	I8250	540	36500	6I00

Продолжение табл. 3

Металл / Водоросль	Cs	Ce	Pm	Hg
Scenedesmus quadricauda	280	20700	58250	68600
Chlorella vulgaris	I75	48800	I0460	35I00
Lagerheimia sp.	3I5	3II00	I6200	62650
Stichococcus bacillaris	I30	II0500	35000	24800
Cladophora fracta	I230	35600	73000	46000
Mougeotia sp.	2865	5450	29900	I6700
Spirogyra crassa	285	4I200	3450	2I300
Spirogyra sp.	I020	I2800	3000	27200
Vaucheria terrestria	630	I6350	28800	70250
Ulotrix sp.	390	28800	6I500	27800
Приближенные средние данные	800	35I50	32000	40000

не дают достоверных различий в накоплении их одноклеточными, колониальными водорослями и нитчатками [41].

При оценке КН металлов водорослями следует учитывать, что содержание металлов в водорослях находится в прямой зависимости от концентрации в воде лишь в условиях лабораторной культуры, где количество внесенного металла ограничено объемом культуральной среды и характеризуются определенной стабильностью. В водоеме же поступление металла в водоросли не ограничено и в меньшей степени детерминируется концентрацией ТМ в воде. При относительно постоянном содержании металлов в водорослях коэффициенты их накопления значительно варьируют в зависимости от концентрации в воде. В этом случае целесообразно учитывать не КН металлов, а их содержание в водорослях [4].

Накопление металлов водорослями происходит, прежде всего, путем его адсорбции на клеточной стенке, что отмечено, например, для Chlorella stigmatophora и Ch. vulgaris[21,42]. В опыте с диатомовыми установлено одинаковое накопление Sn в темноте при 0°C и на свету при 18°C, что авторы считают доказательством пассивной адсорбции металла [39]. Именно этим, по-видимому, объясняется преимущественное поглощение ТМ водорослями сразу же после внесения металлов в их культуру. Отмечено, например, быстрое связывание меди, цинка, кадмия синезелеными водорослями, при котором около 90% металла связывалось в первую минуту [27]. Наиболее интенсивное поглощение цинка, кобальта, кадмия клетками Scenedesmus quadricauda происходило в первые 24 часа после их добавки [40]. Следующий этап накопления ТМ - проникновение их внутрь клетки - происходит медленнее и складывается, по-видимому, из пассивной диффузии и метаболически обусловленного поглощения [40].

Распределение ТМ внутри клетки может иметь различный характер. Изучение поступления меди в акинеты зеленой водоросли Pithophora показало, что около половины меди адсорбируется в клеточных стенках акинет и незначительная часть обнаруживается в цитоплазме [43]. Пирофитовые водоросли: Glenodinium foliaceum и Gyrodynium fisum около 20% ртути, содержащейся в среде, адсорбируют клеточными стенками и около 70% проникает внутрь клеток [44]. Использование сканирующего микроскопа в сочетании с рент-

генмикроанализом не подтвердило включения меди в клеточные стенки Scenedesmus sp. , а внутриклеточная локализация этого металла оказалась различной у разных штаммов: в одном случае преобладали внутриядерные, в другом – цитоплазматические включения [45].

Изучение поступления свинца в клетки Chlamidomonas reinchardii выявило, что свинец в цитоплазме не накапливается, но сосредотачивается в клеточных стенках, хлоропластах, в вакуолях и ядре [46]. На степень накопления ТМ водорослями оказывает влияние множество факторов, которые должны обязательно учитываться при интерпретации данных распределения металлов по гидробионтам [I,3,47-50]. Это прежде всего вид металла, форма, в которой он присутствует в среде и его концентрация. Очень важны условия внешней среды: температура, соленость, жесткость воды, а также биологические особенности организма, его функциональная активность.

Накопление ТМ водорослями сопровождается сменой реакции последних на действие ТМ. При низких концентрациях металла возможна стимуляция роста водоросли или процессов её метаболизма. С увеличением концентрации наступает постепенное подавление или полное прекращение роста [5I-55]. К числу наиболее опасных загрязнений морской среды относятся свинец и ртуть [I,20,53,56]. Известны различные оценки токсичности одного и того же металла, например, медь при его действии на морской фитопланктон Белого [57] и Баренцева [55] морей. При действии на Chroococcus paris металлы по токсичности образовали ряд Zn < Cd < Cu [27], в опытах с культурой Scenedesmus quadricauda последнее по токсичности место занял свинец [48].

Большое значение имеет концентрация токсиканта [49,59]. Вблизи от источника загрязнения накопление ТМ всегда выше, чем вдали от него. Это отмечено на примере планктона зал. Куршю-Марес [60], акватории в районе Большого Барьерного Рифа [22] и других водоемов. Наибольшие концентрации Zn, Fe, Mn в фитопланктоне Азовского моря отмечены в восточной части Таганрогского залива, куда впадает р. Дон. По мере удаления от устья реки вглубь моря накопление этих металлов снижалось [6].

В водоеме обычно наблюдается присутствие не одного, а нескольких металлов, поэтому очень важно в практическом отношении изучение синергического или антагонистического действия металлов на водоросли [I]. Неоднократно отмечалось, что токсичность одного

металла возрастает в присутствии другого. Указывается, например, что Pb способен увеличивать токсичность других металлов [55,56]. Обнаружен антагонизм меди и кадмия, а также ртути и кадмия при совместном действии [57]. Установлено, что при действии на Selenastrum capricornutum комбинации металлов (Cu, Zn, Cd) Cu и Cd снижают рост водоросли слабее, чем равные концентрации меди. Это свидетельствует о подавлении кадмием токсичности меди [I]. Токсичность меди уменьшается также при добавлении других металлов, в том числе Al, Fe, Cr, Mn, Co [6I]. Металлы Zn, Cd, Ag в сочетании со свинцом вызывают синергический эффект, но при высоких концентрациях свинца его взаимодействие с кадмием носит антагонистический характер [62].

Большое значение имеет форма металла, в которой он находится в среде. В опытах с культурой золотистой водоросли Poterioochromonas malhamensis изучалось действие неорганических солей и метилпроизводных металлов Hg, Pb, Sn. Установлено, что 72 часовая LC_{50} составила для метилпроизводных этих металлов 0,2 мкМ, 50, 80 мкМ, а для неорганических солей её значения были выше: 25, I500 и 3500 мкМ соответственно [63]. Таким образом, металлорганические соединения, как правило, значительно токсичнее соответствующих неорганических соединений.

Сведений о сезонной динамике накопления и токсичности металлов в литературе приводится немного, хотя и отмечается, что биологические последствия загрязнения водной среды могут зависеть не только от уровня загрязнения данной территории, но и времени года [5I]. Отмечено, что максимальные концентрации кадмия, свинца и цинка в загрязненных прудах наблюдались весной, зимой и осенью, летом содержание ТМ снижалось до уровня их в чистых прудах [64]. В противоположность этому Брагинский Л.П. и др. [4] считают, что интоксикация водорослевых клеток возможна только на фоне летней температуры, т.к. снижение температуры воды ниже I5°C при которой активность ферментов минимальна, предельно снижает поглощение токсикантов водорослями.

Осеннее накопление металлов по сравнению с весной связывается с колебаниями стока [65]. В связи с этим надо упомянуть о том, что на накопление ТМ влияют, наряду с другими факторами, гидродинамические условия [66]. В частности установлено, что возрастание скорости потока в полузамкнутой проточной системе увеличивает

скорость накопления кадмия и это позволяет рекомендовать подобную систему в качестве одного из этапов удаления металлов из загрязненных вод [67].

Отмечено снижение устойчивости гидробионтов к токсикантам при повышении температуры [34,68,69]. Изучение устойчивости диатомовых водорослей к добавкам свинца (концентрации 50-100 мкг/л) и меди (25-75 мкг/л) при различных температурах (6^{o}, 12^{o}, 18^{o}, 25^{o}С) выявило наибольшую устойчивость этих водорослей при температурах 6-12°С и резкое снижение её при повышении температуры до 25°С. Концентрация меди 75 мкг/л - летальная при 25°С - не приводит к 100%-ной гибели клеток водорослей при более низких температурах [69].

Указывается, что на накопление и токсичность металлов влияет световой режим [1,70], но конкретных данных по этому вопросу нам встретилось мало. Выявлено усиление токсичности ртути на свету при действии на монокультуру Nephrochloris salina [71]. Указано снижение коэффициента накопления Sn диатомовыми водорослями на свету по сравнению с темнотой [39], но тут же авторы противоречат этому, отмечая, что накопление Sn на свету и в темноте было одинаковым.

Большое значение имеет величина pH, при снижении которой увеличивается подвижность ТМ и в связи с этим их концентрация в воде [72-74]. Снижение pH повышает скорость метилирования ртути и увеличение её содержание в донных осадках [75] и в биоте [5]. В кислой среде увеличивается токсичность некоторых металлов, например, свинца [62], регулируется процесс адсорбции металлов на поверхности клеток, что установлено на примере Chlorella vulgaris. [21].

Сильным модифицирующим фактором является жесткость воды,при повышении которой снижается концентрация ионов металла за счет комплексообразования [1]. Уменьшается токсичность ТМ и при повышении солености. В эксперименте с природным фитопланктоном и культурой диатомовых отмечено снижение токсичности хрома при возрастании солености от 0,03 до 32,5‰ [76]. Это объясняется различным механизмом проницаемости и транспорта металлов через клеточную мембрану в гипотонической и гипертонической средах [77].

Одним из важных показателей физико-химической характеристики среды, влияющих на токсичность ТМ, является наличие в водоеме

органических веществ. Выше отмечалось, что токсичность ТМ для гидробионтов связана с концентрацией металла в водоеме. Однако показано, что уровень метилртути зависит не столько от концентрации в водоеме неорганической ртути, сколько от содержания органического вещества [78]. При взаимодействии Hg с органическим веществом токсичность ртути возрастает, а некоторых других металлов снижается, в частности, при взаимодействии с гуминовыми и фульвиновыми кислотами [14,79-81]. Некоторые загрязнители, например нефтяная пленка, обладают свойством активно сорбировать ТМ. Даже в незагрязненных металлами водах через несколько часов концентрация ТМ в пленке превышает ПДК на несколько порядков, в свою очередь ТМ снижают растворимость нефтяной пленки в воде,нейтрализуя, таким образом, отрицательное действие нефти [82].

Литературные данные свидетельствуют о различной степени чувствительности водорослей к токсикантам, которая выражается при сравнении не только представителей отдаленных систематических групп, но и в пределах рода, вида [4,23,34,53,54,83,84].

В большинстве случаев водоросли, как и бактерии, менее чувствительны к ТМ, чем более высокоорганизованные ракообразные,моллюски и рыбы [34,48,85]. Летальная концентрация меди для различных групп водорослей колебалась для большинства видов в пределах 0,1-0,5 мг/л. Более высокую концентрацию (1,0 мг/л и 5-10 мг/л соответственно) выдерживали Pandorina и Eudorina - представители зеленых водорослей с мощными слизистыми обвертками [4].

Данные о действии на водоросли различных полиметаллических руд, из которых одна (ККС) содержит Pb, Cu, Ag, другая (МОЦ) - Cu, Zn, Pb, Sn, свидетельствуют о различной реакции водорослей разных родов. Продолжительность жизни 100% особей при концентрации ККС 2 мг/л составляет для Chlorella vulgaris - 45 суток, Scenedesmus quadricauda - 30, Microcystis aeruginosa - 20, Aphanizomenon flosaquae - 18, Asteromonas gracilis - 12 суток. То же при концентрации МОЦ 5 мг/л составляет для Chlorella vulgaris - 50 суток, Scenedesmus quadricauda - 45, Microcystis aeruginosa - 29, Astermonas gracillis- 23, Aphanizomenon flos-aquae - 22 суто В обоих случаях более устойчив 1 была хлорелла [34].

В канале со стоками бумажной фабрики Stigeoclonium хорошо развивался при высокой концентрации цинка, меди, никеля и при низком содержании кобальта и свинца; Schizomeris , напротив, пре

почитал высокое содержание свинца [83]. При действии цинка (концентрации 150-1000 мкг/л) на фитопланктон установлена более высокая чувствительность диатомовых, которые к концу опыта (через 17 дней) н обнаруживались при концентрациях 350 мкг/л и выше. Наиболее устойчива была пирофитовая водоросль Dinophysis baltica, сохраняющая численность при концентрации цинка 150 и 350 мкг/л и лишь снижающая её при концентрации 500-1000 мкг/л [54].

Выращивание представителей разных родов диатомовых показало различное отношение их к меди, которая действовала на удлинение лаг-фазы: сильнее для Chatonella antiqua, слабее для Heteresigma akashiwo и Sceletonema costatum, и не действовала на Thalassiosira pseudonana [84].

Изучение действия ТМ на структуру фитопланктона Белого моря позволило выделить внутри одного рода Chaetoceros группы видов со сходной реакцией: постепенно или резко снижающих свою численность [85]. Даже в пределах одного вида наблюдается различная реакция на токсические добавки. Выделены устойчивые и не устойчивые к кадмию штаммы Euglena gracilis. Первые лучше вторых растут на средах, содержащих цинк и кобальт. Неустойчивые к кадмию показывают более резкие колебания скорости роста и численности при изменении концентрации кобальта и цинка [86].

При оценке токсичности металлов следует иметь ввиду и некоторые морфологические и биологические особенности объектов. Указано, что мелкие формы водорослей (нанопланктон) накапливают больше ТМ, чем крупные формы [74]. Отмечена и наибольшая токсичность загрязнителей для водорослей с размерами менее 5 мкм [87]. Учитывая, что эта размерная группа труднее поддается учету, не исключена возможность заниженной оценки действия токсикантов.

Накопление ТМ водорослями и реакция последних на токсическое действие в условиях культуры нередко определяется её возрастом. Накопление металлов в стадии роста обычно протекает менее интенсивно, молодые культуры слабее реагируют на металлы по сравнению со старыми. Это подтверждает значимость метаболической активности, снижающей накопление металлов [71,67]. При изучении устойчивости зеленой водоросли Pithophora к меди установлено, что вегетативные нити испытывали более сильное действие меди, чем акинеты. Автор объясняет это, во-первых, отношением поверхности клетки к её объему, которое у нитей больше (0,061), чем у акинет (0,047) во-вторых, метаболической активностью. Отношение фотосинтеза к

дыханию у акинет не превышает I,2, у нитей оно в 20 раз больше [43].

Помимо летального действия повышенные концентрации ТМ вызывают нарушения различных функций водорослей, что отражено в табл. 4. В присутствии ТМ происходит нарушение митоза, появление аномальных гигантских клеток с несколькими (до I2-ти) полиплоидными ядрами. Это наблюдалось, например, при добавках ТМ к культурам Poteriochromonae malhamensis [63] и Euglena gracilis [88]. Повышенные концентрации Hg, Cu вызывали ингибирование роста водорослей в культуре [6I,89]. Биологический эффект загрязнения окружающей среды ТМ проявлялся в отношении фотосинтетической деятельности фитопланктона [96]. Нарушение процессов фотосинтеза и дыхания водорослей наблюдалось при действии на водоросли ртути, меди, кадмия, цинка [4,94,97,98]. Повышенные концентрации свинца вызывали глубокие изменения в структуре хлоропластов и пигментном составе [53]. Нарушение синтеза хлорофилла и каротиноидов, приводящее к обесцвечиванию клеток, наблюдалось при действии кадмия на культуру Euglena gracilis [88]. Показано, что основная причина подавления фотосинтеза повышенными концентрациями ТМ заключается в нарушении фитосинтетического электронного аппарата [99].

Одним из важных последствий действия ТМ на водные экосистемы является изменение структуры планктона и бентоса [2,3,I00]. Экологический стресс, включающий и действие ТМ, нередко приводит к снижению числа видов, что ведет к деградации экосистемы [56, I0I,I02]. Поскольку в многокомпонентном водном сообществе чувствительность каждого отдельного компонента к токсиканту различна, то наряду со снижением числа видов происходят изменения доминантного состава, что приводит к изменению межвидовых взаимоотношений [2]. Подобные структурные перестройки отмечены, например, для Великих озер, где многовидовые сообщества с преобладанием разнообразных диатомовых сменились набором немногих видов синезеленых [I03]. В зал. Куршю-Марес близ источника загрязнения развились синезеленые [60], в эстуарии рек Тигр и Ефрат произошло угнетение диатомовых водорослей и развились в большом количестве жгутиковые водоросли: Chamydomonas sp. ,Euglena acus [I04].

Изучение действия ТМ, в том числе ртути, свинца, меди, ко-

Таблица 4

Токсическое действие металлов на водоросли

Объект	Металл	Концентрация		Эффект	Литературный источник
		абсолютн. число	единица измерения		
I	2	3	4	5	6
Microcystis aeruginosa	полиметаллические руды (Cu+Zn)	4	мг/л	Снижение числа живых клеток до I%, выделения O_2, уменьшение содержания хлорофилла "а", повреждение пигментной системы	49
Platymonas subcordiformis	Pb($PbCl_2$)	2,5	мг/л	Подавление деления клеток	34
		I0,0	-"-		
		60,0	-"-	Полная гибель клеток	
Фитопланктон Рижского залива	Pb	50	мкг/л	Снижение содержания хлорофилла "а"	56
		I00	-"-	Снижение фотосинтетической активности более,чем на 50%	
		I000	-"-	Летальный эффект для синезеленых в I-е сутки эксперимента	

Продолжение табл. 4

I	2	3	4	5	6
		I500	мкг/л	Снижение численности на 80%, прекращение синтеза хлорофилла "а"	
Морской фитопланктон (длительность эксперимента I8 суток)	Pb	I00	-"-	Незначительное влияние	53
		500	-"-	Снижение численности на 50%, особенно для Aphanizomenon flos-aquae	
		I000-I500	-"-	Резкое снижение численности во 2-ю половину опыта, наиболее устойчив Oocytis submarina	
Monoraphidium griffithii	Pb	I5	мг/л	Подавление роста	62
		I	мкМ	Снижение выделения O_2 через 3 часа на 26%	46
		5	-"-	-"- на 58%	
		20	-"-	-"- на 82%	
Одноклеточные водоросли		I-I0	мг/л	Стимулирование фотосинтеза и клеточного деления в 2-3,5 раза	4

Продолжение табл. 4

I	2	3	4	5	6
Hydrilla verticillata, Pistis stratioides, Salvinia molesta	Hg	I-I000	мкг/л	Изменение содержания хлорофилла, биомассы, нарушение целостности листьев по сравнению с контролем	90
Isochrisis aalbana	Hg	0,00I	мг/л	Отставание роста на 3 суток	I
		0,0I8	-"-	Полное подавление культуры к 20 суткам	
Фитопланктон	Hg	I	мкг/л	Стимуляция развития фитопланктона при сохранении видового состава	52
		I00	-"-	Перестройка состава	
Glenodinium foliaceum, Gyrodinium fisum	Hg	I-20	-"-	Подавление фотосинтеза обратимое	44
		200	-"-	-"- необратимое	
		I0	-"-	Снижение биомассы фитопланктона на 30-50%	
Chlorella vulgaris	Zn	2,4	мг/л	Подавление роста на 50% за 96 часов	I
Microcystis aeruginosa	Zn	0,I	мг/л	Снижение численности в 2,3 раза	4
		0,2	-"-	Снижение численности в 25 раз	

Окончание табл. 4

I	2	3	4	5	6
Бурые водоросли	Cu	50-500	мкг/г	Денатурация хлоропластов, ненормальное развитие спорофитов	9I
Eichhornia crassipes	Cd	0,5	мг/л	Уменьшение роста, хлороз, подавление развития новых корней	93
Euglena gracilis	Cd	$5 \cdot 10^{-4}$	М	Подавление процессов дыхания. Увеличение размеров клеток	94
Chlorella sp.	Cr	0,I	мг/л	Снижение интенсивности фотосинтеза на 85%	95
Microcystis aeruginosa	Co	0,I	мг/л	Стимулирование фотосинтеза, дыхания, роста численности	4
		0,5	-"-	Слабое угнетение	
		I,0		Альгицидное действие	

бальта, цинка на структурные характеристики фитопланктона проведено на Белом и Балтийском морях. Установлено действие ТМ на изменение состава, численности, биомассы фитопланктона, на смену доминирующих видов [52,53,54,56,100,105,106]. Эти данные о перестройке водных сообществ под действием ТМ имеют очень большое практическое значение. Токсическое действие на отдельных представителей фитопланктона и фитобентоса в конечном итоге оказывает больше влияние на продуктивность водных сообществ в целом, а также на качество воды, пригодность которой для различных видов водопользования определяется во многом нормальным функционированием гидробионтов.

Одной из особенностей водорослей, как и других гидробионтов является способность адаптации к ядам [4]. Водоросли, изолированные из отходов производства, более устойчивы к действию ТМ, чем культуральные штаммы. Указано, например, что природный штамм Stigeoclonium sp. не реагировал на концентрацию свинца 50 мг/л в то время как для остальных водорослей токсичной была более низкая концентрация этого металла [53]. Возможно частичное восстановление сообщества, если высокие дозы токсикантов добавлены одноразово. Популяции могут восстановить свою численность, если даже в живых осталось менее 1% клеток [49,56]. Замечено, что большинство планктонных организмов в условиях культуры, приобретая устойчивость к малым концентрациям токсикантов, оказывается устойчивым и к большим, что вообще присуще живым системам. Установлена способность одноклеточных водорослей адаптироваться даже к летальным дозам ртути [4].

Адаптационные возможности водорослей, механизм которых изучен ещё недостаточно, заставляют осторожно подходить к оценке токсичности тех или иных веществ для водных организмов, принимая во внимание, то, что у быстроразмножающихся планктонных организмов возникающие функциональные изменения могут закрепляться в ряду поколений, приобретая наследственный характер [4]. В связи с процессами накопления ТМ по трофической цепи адаптивные явления несут угрозу существования не только для видов гидробионтов, но и итоге для человека [107].

Обзор литературных данных показывает, что микроскопические водоросли имеют большое значение в трансформации ТМ в водных экосистемах. Активно накапливая ТМ, водоросли могут влиять на

распределение их в пищевой цепи, на вертикальный и горизонтальный транспорт ТМ по акватории. Большое значение придается водорослям как объектам мониторинга процессов загрязнения водоемов, т.к. водоросли могут накапливать ТМ до количеств, на несколько порядков превышающих их содержание в воде. Водорослевая часть биоты интегрирует во времени все вредные воздействия на водоем.

Отмечая большое значение всестороннего изучения водорослей в целях организации мониторинга по загрязнению водоемов ТМ, исследователи говорят одновременно и о методических сложностях использования этой группы растений. Считается, что традиционными гидробиологическими методами может быть выявлена картина изменения видового состава, численности, биомассы планктона и бентоса, структуры альгогруппировок. Эта картина должна явиться видимым отражением токсического действия ТМ [4].

Однако использовать данные, полученные при натурных наблюдениях, трудно в связи с отсутствием контроля при исходных фоновых данных или недостаточных знаний о типе динамики альгоценозов того или иного водоема [4]. Явления, протекающие в водной среде - одни из сложных, изучаемых современной экологией, поэтому многие данные по миграции ТМ в природных водах скорее отражают меру несовершенства методических подходов, используемых при изучении данной проблемы, нежели истинное положение дел.

Организаторами биомониторинга ТМ в пресноводных экосистемах рек Усмани и Ивницы [20] высказывается мнение, что на нынешнем этапе знаний для выявления роли гидробионтов в миграции ТМ целесообразно сконцентрировать усилия на экспериментальных исследованиях в лаборатории. Но и это направление сопряжено с большими трудностями. Традиционные токсикологические подходы далеко не всегда удаются при использовании микроскопических водорослей в качестве тест-объекта из-за больших трудностей культивирования многих видов водорослей. Для постановки достаточно "чистого" опыта необходима модельная тест-культура, не засоренная особями другого вида, т.к. даже два вида водорослей образуют ценоз, в котором реакции одного вида на токсикант модифицируются реакциями другого и их взаимодействием. Однако и "чистые" культуры не представляют собой аналогов планктона, и не всегда результаты эксперимента можно экстраполировать на природные объекты. Поэтому экспериментальных исследований по водорослям, проведенных в стро-

гом соответствии с принципами токсикометрии, очень мало, что обусловлено новизной этого вопроса.

Большое значение в качестве объектов наблюдения за загрязнением водоемов ТМ придается так называемым "макрофитам" - водным растениям крупных размеров, в отличие от микроскопических водорослей хорошо заметных невооруженным глазом. В группу макрофитов входят представители красных, бурых, зеленых водорослей, водные мхи и высшие водные растения. В литературе отмечается перспективность в целях мониторинга наблюдений за развитием скоплений нитчаток [12], бурых и красных водорослей [30,108,109], водных мхов [31,110-112], высших водных растений или "морских и речных трав" [113-115].

Одно из преимуществ макрофитов в том, что их крупные размеры позволяют взять нужную пробу с определенного вида растений, что трудноисполняемо в отношении микроскопических водорослей. Постоянная приуроченность прикрепленных растений к определенному местообитанию позволяет оценить геохимическую ситуацию по градиенту загрязнения водоема ТМ.

Водные растения в значительном количестве аккумулируют различные ТМ, находящиеся в водоеме (табл. 2).

Пути поступления ТМ в водные растения различны. Это может быть накопление непосредственно из воды, как у печеночных мхов [33]. Основной транспорт ртути в особи элодеи, находящейся в контакте с загрязненными осадками, происходит через проводящие ткани, и лишь небольшая часть металла поступает непосредственно из воды. Обнаружена локализация ртути у элодеи в стеблях и корнях [116], равномерное распределение цинка и меди по тканям кодиума и ульвы и более заметное сосредоточение железа и марганца в базальных частях растений, чем в краевых [117]. В обзорной работе о накоплении ТМ водными макрофитами сообщается, что медь и ртуть накапливаются преимущественно в подземных частях растений, в листьях [118]. По степени накопления ТМ водным гиацинтом органы растения располагались в следующий ряд: листья < стебли < корни [93]. Экспериментальное изучение накопления ртути и меди водорослью Ceratium brasiliense позволило предположить, что поглощение меди связано с пассивным транспортом, а поглощение ртути включает и активный транспорт через клеточную стенку [119].

На накопление макрофитами ТМ влияют, в основном, те же фак-

торы, что отмечены для микроскопических водорослей [118]. Изучение, например, водных растений р. Оттавы показало, что особенности накопления ими ТМ зависит от вида растения, вида металла, его удельного веса и концентрации, сезонных особенностей, скорости нарастания биомассы [25]. Макрофиты Балтийского моря накапливали ТМ в такой последовательности: Fe > Zn > Mn > Cu > Ni > Pb > Cr > Co > Cd [120]; морские травы у побережья Австралии - Zn > Cd > Pb [115]; водные растения р. Оттавы накапливали ртуть и свинец в больших количествах, чем никель и медь [25].

Отмечены различия в накоплении ТМ, связанные с биологическими особенностями объекта. По-разному накапливают одни и те же металлы виды мхов и водорослей разных родов. Например, кодиум накапливает больше ТМ, чем ульва: железа в 2-3 раза, марганца в 3-10 раз [117]. Зеленые водоросли Эгейского моря аккумулируют больше ТМ, чем красные, что коррелирует с большим количеством белков у зеленых [66]. Выявлена наименьшая устойчивость к ТМ у Potamogeton, наибольшая у Hydrilla [121]. В то же время, некоторые авторы говорят об отсутствии видовой или родовой специфичности организмов в накоплении металлов, связывая выявленные различия с экологическими особенностями водоемов и их антропогенным изменением [120].

Отмечено различное накопление ТМ разными размерно-возрастными группами. Наибольшие концентрации Fe, Mn, Pb и Cu отмечены у особей Sargassum с более высоким возрастом и максимальной длиной ствола [109]. Крупные особи Fucus vesiculosum в Рижском заливе накапливали Hg в 4,5 раза больше на единицу веса, чем мелкие [32]. По-видимому, следует учитывать и особенности различных жизненных форм. Так, накопление меди у погруженных форм растений было больше, чем у плавающих [118].

Изучение содержания ТМ в воде и водных растениях устьевых участков Дуная и Днестра показало, что в течение вегетационного периода концентрация Pb, Zn, Cu, Hg в водных растениях (аир болотный, тростник, рогоз узколистный) увеличивается [122]. Отмечены сезонные особенности накопления As Fucus vesiculosum [123] Максимум накопления ТМ зелеными водорослями Эгейского моря отмечен весной, а красными водорослями - зимой. Это объясняется особенностями вегетации групп водорослей разного систематического положения [66].

На накопление ТМ макрофитами, как это указано и для микроскопических водорослей, влияет степень солености воды. Определение влияния солености (17-23‰) на поглощение ртути и меди Ceramium brasiliense, проведенное в эксперименте [119], показало, что при увеличении солености концентрация металлов в клетках снижалась и увеличивалась биомасса водорослей. В то же время при исследовании накопления металлов (Cu, Zn, Cd, Pb) водорослью Enteromorpha sp. по станциям вдоль градиента солености не отмечено существенных различий в образцах из местообитаний с разной соленостью [124].

На примере накопления и выведения ТМ (Al, Mn, Zn) водными мхами, обитающими в условиях кислотного загрязнения, установлено влияние pH на эти процессы. При понижении pH увеличивается КН металлов. В связи с этим высвобождение металлов из мхов в среде с повышенным содержанием водородных ионов может явиться источником пополнения металлов в экосистеме водоемов [125]. Встречается также мнение о том, что важным фактором накопления ТМ являются гидродинамические условия водоема [66].

Токсический эффект накопления ТМ водными растениями заключается в ингибировании роста, старении тканей, нарушении фотосинтетической активности, циклов развития (табл. 4). По мере увеличения концентрации ТМ ингибировали рост фукусов в следующей последовательности: Mn < Co < Zn < Cd < Ni, а Cu оказывал летальный эффект [126]. Существенное уменьшение роста водных гиацинтов вызывали кадмий и медь, а влияния свинца в этом отношении не установлено [93]. Действие меди на бурые водоросли вызывало подавление выхода мейоспор, задержку роста спорофитов, нарушение развития гаметофитов и замедление гаметогенеза [127]. Действие ТМ (Hg, Cd, Pb, Cu) в разных комбинациях вызывало старение тканей у рдестов, валлиснерии и гидриллы, уменьшение содержания хлорофилла, протеина, увеличение проницаемости тканей [121]. Поглощение ртути водными растениями (Hydrilla verticillata, Pistia stratiotes и Salvinia molesta) привело к нарушению целостности листьев (табл. 4), что позволило предложить индекс поражения листьев в качестве экспрессного биотеста при мониторинге загрязнения.

Таким образом, водоросли и высшие водные растения, как и другие гидробионты, обладают способностью накапливать ТМ, реаги-

руя различным образом на их повышенные концентрации. Процессы накопления и эффект отклика растительных гидробионтов определяются сложными комбинациями множества факторов, как внешней среды, так и внутренних биологических особенностей организма. Сложная картина этих взаимоотношений трудно поддается изучению, поэтому пока ещё нередки противоречивые оценки различных явлений, наблюдаемых как в природе, так и в эксперименте. Недостаточно ясны, помимо всего прочего, региональные особенности действия токсикантов,что особенно важно для горных водоемов Западной Сибири, где не только не изучалось влияние антропогенного загрязнения на гидробиоту, но практически неизвестна и фоновая картина структуры и продуктивности альгологических сообществ.

Поэтому в данном случае очень важны работы по изучению состава и структуры фитопланктона и фитобентоса, их реакции на антропогенное загрязнение, которые позволяют решать задачи биоиндикации водной среды по функциональным характеристикам гидробионтов и прогнозной оценки изменения состояния водоемов при антропогенном вмешательстве. Очень важной задачей водной токсикологии становится выявление тех пределов, за которыми будет превышена биологическая норма вносимых загрязнений, нарушающая нормальную деятельность гидробионтов, так как качество воды формируется под влиянием деятельности водорослей и высших водных растений.

Литература

I. Филенко О.Ф., Хоботьев В.Г. Загрязнение металлами // Водная токсикология. - М.: ВИНИТИ, 1976. - Т. 3. - С. 110 - 150 (Общая экология. Биоценология. Гидробиология).

2. Строганов Н.С. Токсическое загрязнение водоемов и деградация водных экосистем // Там же. - 1976 . - С. 5 - 47.

3. Линник П.Н. Формы миграции тяжелых металлов и их действие на гидробионтов // Экспериментальная водная токсикология. - Рига, 1986. - Вып. II. - С. 144 - 154.

4. Брагинский Л.П., Величко И.М., Щербань Э.П. Пресноводный планктон в токсической среде. - Киев: Наук. думка, 1987. - 180 с.

5. Björklund I., Borg H., Johansson K. Mercury in Swedish lakes - its regional distribution and causes 33 AMBIO. - 1984. - Vol. 13, N 2. - P. 118 - 121.

6. Ковтун И.Ф., Чернышева И.В., Трофимчук О.А. и др. Содержание микроэлементов в гидробионтах Азовского моря. - Ростов-на-Дону: Ростов.н/Д ун-т, 1984. - 9 с.

7. Ray S., Macknight S.D. Trace metal distribution in Saint John harbour sediments 33 Mar. Pollut. Bull. - 1984. - Vol. 15, N 1. - P. 12 - 18.

8. Gray N.F., Clarke G. Heavy metals in heterotrophic slimes in Irish Rivers // Environ. Technol. Lett. - 1984. - Vol. 5, N 5. - P. 201 - 206.

9. Ndiokwere C.L. An investigation of the heavy metal content of sediments and algae from the River Niger and Nigerian Atlantic coastal waters // Environ. Pollut. - 1984. - Vol. 7, N 4. - P. 247 - 254.

10. Козлова С.И., Зелюкова Ю.В. Содержание, трансформация и миграция ртути в экосистемах дельты Дуная // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - С. 180 - 184.

11. Hart B.T. Transport of toxic heavy metal and organic contaminants by patriculate matter in streams // Austral. Water Resour. Counc. Conf. Ser. - 1983. - N 9. - P. 136 - 149.

12. Bailey R.G., Stokes P.M. Evaluation of filamentous algae as biomonitors of metal accumulation in softwater lakes: A multivariate approach // Aquat. Toxicol. and Hazard Assessment. 7th Symp., Milwaukee, Wisc., 17 - 19 Apr., 1983. - Philadelphia, Pa, 1985. - P. 5 - 26.

13. Ferrara R., Maserti B. Mercury in the Mediterranean basin // Mar. pollut. bul. - 1986. - Vol. 17, N 12. - P. 533 - 534.

14. Spickermann W., Stork G. Untersuchungen an Sedimenten aus dem Bereich der oberen Lahn: Quecksilber-Bestimmung und faktorenanalytische Auswertung // Fresenius' Z. anal Chem. - 1984. - Bd. 317, N 3.- 4. - S. 361 ÷ 365.

15. Кудо А. Распределение и миграция ртути в водной среде на примере реки Оттава // Канке гидзуку. Environ. Conserv. Eng. - 1986. - Т. 15, N 2. - С. 176 - 187.

16. Lopes C.E.A., Teixeira A.C.D., Maddock J.E.L. et al. Absorbtion of metals by benthic microbial mats and sediments of Lagoa Vermelha, Brazil // Sci. Total Environ. - 1986. - Vol. 58 N 1 - 2. - P. 55 - 62.

17. Водохранилища мира. - М.: Наука, 1979. - 288 с.

18. Брагин Б.И. Роль донных отложений в самоочищении пресноводных водоемов // Биологические основы рыбного хозяйства водоемов Средней Азии и Казахстана: Тезисы докладов XIX конференции. Ашхабад. 9 - II октября 1986 г. - Ашхабад, 1986. - С. 41 - 42.

19. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. - М.: Мир, 1982. - 280 с.

20. Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - 144 с.

21. Greene B., Hosea M., McPherson R. et al. Interaction of gold (1) and gold (III) complexes with algal biomass // Environ. Sci. and Technol. - 1986. - Vol. 20, N 6. - P. 627 - 632.

22. Denton G.R.W., Burdon-Jones C. Trace metals in algae from the Great Barrier Reef // Mar. Pollut. Bull. - 1986. - Vol. 17, N 3. - P. 98 - 107.

23. Hirao Y., Yamakawa H., Maeda M. et al. Распределение свинца в различных видах водорослей // Тикю кагату,Geochemistry. - 1986. - Vol. 20, N 1. - P. 29 - 38.

24. Cajander V., Ihantola R. Mercury in some higner aquatic plants and plankton in the estuary of the river Kokemäenjoki, southern Finland // Ann. bot. fenn. - 1984. - Vol. 21, N 2.- - P. 151 - 156.

25. Mortimer D.C. Freshwater aquatic macrophytes as heavy metal monitors - the Ottawa river experience // Environ. Monit. and Assessment. - 1985. - Vol. 5, N 3. - P. 311 - 323.

26. Wang H.-K., Wood J.M. Bioaccumulation of nickel by algae // Environ. Sci. and Technol. - 1984. - Vol. 18, N 2. - P. 106 - 109.

27. Les A., Walker R.W. Toxicity and binding of copper, zinc, and cadmium by the blue-green alga, Chroococcus paris // Water, Air, and Soil Pollut. - 1984. - Vol. 23, N 2. - P. 129 - 139.

28. Sivalingam P.M. Trace metal contaminants in algae of Bermuda waters // Соруй, Jap. J. Phytol. - 1983. - Vol. 31, N 4. - P. 259 - 262.

29. Maher W.A., Clarke S.M. The occurrence of arsenic in selected marine macroalgae from two coastal areas of South Australia // Mar. Pollut. Bull. - 1984. - Vol. 15, N 3. - P.111 - 112.

30. Abdullan A.M., Ireland M.P. Cadmium content, accumulation and toxity in dog whelks collected around the welsh coastline // Mar. pollut. bull. - 1986. - Vol. 17, N 12. - P. 557 - 561.

31. Mouvet C., Pattee E., Cordebar P. Utilisation des mousses aquatiques pour l'identification et la localisation precise de sources de pollution metallique multiforme // Acta oecol. appl. - 1986. - Vol. 7, N 1. - P. 77 - 91.

32. Тяжелые металлы в гидробионтах Рижского залива.- Рига: Зинатне, 1984. - 179 с.

33. Satake K., Soma M., Seyama H. et al. Accumulation of mercury in the liverwort Jungermania vulcanicola Steph. in an acid stream Kashiranashigawa in Japan // Arch. Hydrobiol. - 1983. - Vol. 99, N 1. - P. 80 - 92.

34. Строганов Н.С. Сравнительная чувствительность гидробионтов к токсикантам // Водная токсикология. - М.: ВИНИТИ, 1976 . - Т. 3. - С. I5I - I76.(Общая экология. Биоценология. Гидробиология).

35. Балоде М.Я. Методический подход к изучению токсикорезистентности планктонных водорослей Балтийского моря при воздействии тяжелых металлов // Разработка и внедрение на комплексных фоновых станциях методов биологического мониторинга.- Рига, 1983.- Т.2.- С. 126 - 138.

36. Сытник К.М., Масюк Н.П., Кондратьева Н.В. и др. Альгология на пути в третье тысячелетие // Актуальные проблемы современной альгологии. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции. Черкассы. Сентябрь 1987. - Киев: Наук. думка, 1987. - С. 278 - 313.

37. Ramelow G.J., Maples R.S., Thompson R.L. et al. Periphyton as monitors for heavy metal pollution in the Calcasieu River estyary // Environ. Pollut. - 1987. - Vol. 43, N 4. - P. 247 - 261.

38. Parker J.I., Stanlaw K.A., Marshall J.S. et al. Sorption and sedimentation of Zn and Cd by s eston in southern Lake Michigan // J. Great Lakes Res. - 1982. - Vol. 8, N 3. - P. 520 - 531.

39. Fischer N.S., Azam F., Teyssie J.-L. Accumulation of (≫1) (≫1) (≫Sn) by a marine diatom // Special fission and activ. Prod. Environ proc. speciat. - 1985. - P. 231 - 239.

40. Горюнова С.В., Максимов В.Н., Плеханов С.Е. Поглощение и выведение тяжелых металлов микроводорослями в зависимости от их физиологического состояния // Науч. докл. высш. школы. Биол. науки. - 1984. - № 2. - С. 69 - 72.

4I. Гилева Э.А. О накоплении химических элементов пресноводными водорослями // Радиактивные изотопы в гидробиологии и методы санитарной гидробиологии. - М.-Л.: Наука, 1964. - С. I7 - 20.

42. Rebhum S., Ben-Amotz A. The distribution of cadmium between the marine alga Chlorella stigmatophora and sea water medium. Effect on algal growth // Water Res. - 1984. - Vol. 18, N 2. - P. 173 - 178.

43. Pearlmutter N.L., Lembi C.A. The effect of copper on

the green alga Pithophora oedogonia // Weed Sci. - 1986. - Vol. 34, N 6. - P. 842 - 849.

44. Скрипник И.А., Саркисова С.А., Рясинцева Н.И. Физиологическое состояние водорослей при ртутном загрязнении // Экспериментальная водная токсикология. - Рига, 1982. - Вып. 8. -

45. Qureshi J.A., Stokes P.M. Mechanism of heavy metal tolerance in a green alga (Scenedesmus sp.), an ultrastructural view // Heavy metals environ. Int. Conf., Athens, Sept. 1985. - Edinburgh, 1985. - Vol. 2. - P. 156 - 158.

46. Irmer U., Wachholz L., Schäfer H. et al. Influence of lead on Chlamydomonas reinhardii Dangeard (Volvocales, Chlorophyta): Accumulation, toxicity and ultrastructural changes // Environ. and Exp. Bot. - 1986. - Vol. 26, N 2. - P. 97 - 105.

47. Строганов Н.С. Допустимые уровни загрязнения водоемов // Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов и экосистемы водоемов. - Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1979. - С. 9 - 16.

48. Строганов Н.С. Моделирование возможных изменений экосистемы при загрязнениях по чувствительности гидробионтов к токсикантам // Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов и экосистемы водоемов. - Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1979. - С. 142 - 149.

49. Дмитриева А.Г. О некоторых механизмах действия ряда неорганических и органических соединений металлов на водоросли // Экспериментальная водная токсикология. - Рига, 1985. - Вып. 10. - С. 29 - 34.

50. Lyngby J.E., Brix H. Monitoring of heavy metal contamination in the Limfjord Denmark, using biological indicators and sediment // Sci. Total Environ. - 1987. - Vol. 64, N 3. - P. 239 - 252.

51. Патин С.А., Ткаченко В.Н. О действии металлов на фотосинтез морского фитопланктона // Науч. докл. высш. школы. Биол. науки. - 1974. - № 5. - С. 67 - 69.

52. Куликова И.Р., Сейсума З.К., Вадзис Д.Р. и др. Применение полиэтиленовых мешков при изучении влияния ртути на экосистему морской пелагиали // Экспериментальная водная токсикология. - Рига, 1982. - Вып. 8. - С. 120 - 148.

53. Сейсума З.К., Вадзис Д.Р., Марцинкевич С.Я. и др. Влияние свинца на экосистему морской пелагиали (18-дневный эк-

сперимент в полиэтиленовых мешках) // Экспериментальная водная токсикология. - Рига, 1982. - Вып. 8. - С. 91 - 119.

54. Сейсума З.К., Вадзис Д.Р., Марцинкевич С.Я. и др. Экспериментальное изучение влияния цинка на экосистему морской пелагиали // Экспериментальная водная токсикология. - Рига, 1982. - Вып. 8. - С. 59 - 90.

55. Капков В.И. Исследование отклика планктонного сообщества на антропогенное воздействие // Экологическая и биологическая продуктивность Баренцева моря. Тезисы докладов Всесоюзной конференции. Мурманск. Июль 1986. - 1986. - С. 173 - 175.

56. Балоде М.Я. Действие свинца на структурные и функциональные показатели природных сообществ фитопланктона Рижского залива // Экспериментальная водная токсикология. - Рига, 1982. - Вып. 8. - С. 33 - 50.

57. Шидловская Н.А., Тришина О.А., Капков В.И. Влияние тяжелых металлов на фитопланктон Белого моря // Проблемы изучения, рационального использования и охраны природных ресурсов Белого моря. Тезисы докладов Региональной конференции. Архангельск. 1985. - Архангельск, 1985. - С. 193 - 194.

58. Starodub M.E., Wong P.T.S., Maypield C.I. Short term and long term studies on individual and combined toxicities of copper, zink and lead to Scenedesmus quadricauda // Sci. Total. Environ. - 1987. - Vol. 63. - P. 101 - 110.

59., Howell R. Acute toxicity of heavy metals to two species of marine nematodes // Mar. Environ. Res. - 1984. - Vol. 11, N 3. - P. 153 - 161.

60. Климашаускене В.П. Содержание тяжелых металлов в воде и гидробионтах залива Куршю-Марес в 1982 и 1983 гг. // Тр. АН ЛитССР. Сер. В. - 1986. - № 4/96. - С. 39 - 44.

61. Stauber J.L., Florence T.M. Mechanism of toxicity of ionic copper and copper complexes to algae // Mar. Biol. - 1987. - Vol. 94, N 4. - P. 511 - 519.

62. Gaur J.P., Singh A.K. Factors modifying toxicity of lead to algae // Heavy Metals Environ. Int. Conf. Athens, Sept. 1985. - Edinburgh, 1985. - Vol. 2. - P. 235.

63. Röderer G. Biological effects of inorganic and organic compounds of mercury, lead, tin, and arsenic // Trace Subst.

Environ. Health. 16: Proc. Univ. Miss. 16 Annu. Conf., 31 May - 3 June, 1982. - Columbia, Miss., 1982. - P. 137 - 144.

64. Memmert U. Seasonal variation of heavy metal concentration (Cd, Pb, Zn) in four ponds and occurrence of Daphnia // Heavy Metals Environ. Int. Conf., Athens, Sept. 1985. - Edinburgh, 1985. - Vol. 1. - P. 679 - 681.

65. Lindahl G., Wallström K., Roomans G.M. et al. X-ray microanalysis of planktic diatoms in situ studies of metal pollution // Bot. Mar. - 1983. - Vol. 26, N 8. - P. 367 - 373.

66. Sawidis Th., Voulgaopoulos A.N. Seasonal bioaccumulation of iron, cobalt and copper in marine algae from Thermaikos Gulf of the northern Aegean Sea, Greece // Heavy metals Environ. Int. Conf., Athens Sept., 1985. - Edinburgh, 1985. - Vol. 1. - P. 390 - 392.

67. Fayed S.E., Abdel-Shafy H.I. Accumulation of Cu, Cd and Pb by Algae // Egypt. J. Microbiol. - 1986. - Vol. 21, N 2. - P. 263 - 274.

68. Андрушайтис Г.П., Бойкова Э.Е. Действие цинка и свинца на солоноватоводных простейших // Экспериментальная водная токсикология. - Рига, 1982. - Вып. 8. - С. 7 - 18.

69. Балоде М.Я. Токсичность ионов некоторых тяжелых металлов в зависимости от температуры на примере диатомовых водорослей Балтийского моря // Экспериментальная водная токсикология. - Рига, 1982. - Вып. 8. - С. 51 - 57.

70. Kuwabara J.S. Physico-chemical processes affecting copper, tin and zinc toxicity to algae: A review // Algal Biofouling. - Amsterdam, 1986. - P. 129 - 144.

71. Цывлев О.П., Ткачекно В.Н., Старцева А.И. Роль абиотического и биотического факторов в нарушении фотосинтетической активности водорослей в присутствии тяжелых металлов // Экологические аспекты химического и радиоактивного загрязнения водной среды. - М., 1983. - С. 7 - 14.

72. El-Daoushy F., Johansson K. Radioactive lead-210 and heavy metal analyses in four Swedish lakes // Environ. Biogeochem. Proc. 5-th Int. Sypm. ISB, Stockholm, 1 - 5 June, 1981. - Stockholm, 1983. - P. 555 - 570.

73. Lewis T.E., McIntosh A.W. Up take of sediment-bound lead and zinc by the freshwater isopod Asellus communis at three

different pH levels // Arch. Environ. Contam. and Toxicol. - 1986. - Vol. 15, N 5. - P. 495 - 504.

74. Prahalad A.K., Seenavya G. In situ compartmentation and biomagnification of copper and cadmium in industrially polluted Husainsagar lake, Hyderabad, India // Arch. Environ., Contam. and Toxicol. - 1986. - Vol. 15, N 4. - P. 417 - 425.

75. Xun L., Campbell N.E.R., Rudd J.W.M. Measurements of specific rates of net methyl mercury production in the water column and surface sediments of acidified and circumneutral laces // Can. J. Fish. and Aquat. Sci. - 1987. - Vol. 44, N 4. - P. 750 - 757.

76. Frey B.E., Riedel G.F., Bass A.E. et al. Sensitivity of estuarine phytoplankton to hexavalent chromium // Estuarine, Coast. and Shelf.Sci. - 1983. - Vol. 17, N 2. - P. 181 - 187.

77. Lustigman B., Korky J., Zabady A. et. al. Absortion of Cu^{++} by long-term cultures of Dunaliella salina, D. tertiolecta, and D. viridis // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. - 1985. - Vo_. 35, N 3. - P. 362 - 367.

78. Jackson T.A. Methyl mercury levels in a polluted prairie river-lake system: seasonal and site-specific variations, and the dominant influence of trophic conditions // Can. J. Fish. and Aquat. Sci. - 1986. - Vol. 43, N 10. - P. 1873 - 1887.

79. Sedlacek J., Källqvist T., Gjessing E. Effect of aquatic humus on uptake and toxicity of cadmium to Selenastrum capricornutum Prinz // Aquat. and Terr. Humic.Mater. Symp., Chapel Hill, N.C., 4 - 5 Nov. 1981. - Ann Arbor, Mich., 1983. - P. 495 - 516.

80. Dissanayake C.B., Kroitsotakis K., Tobschall H.J. The abundance of Au, Pt, Pd, and the mode of heavy metal fixstion in Highly polluted sediments from the Phine River near Mainz, West Germany // Int. J. Environ. Stud. - 1984. - Vol. 22, N 2. - P. 109 - 119.

81. Lagerwerff J.V. // Micronutrients in agriculture. - Madison, Wisconsin, 1972. - P. 593.

82. Осипов Н.Н. Взаимодействие тяжелых металлов с нефтяными пленками и его экологические последствия // Тезисы докладов УП Всесоюзной конференции по промысловой океанологии, посвящен-

ной I25-летию со дня рождения Н.М. Книповича. Астрахань, I9 - 2I мая I987. - М., I987. - С. 248.

83. Reddy P.M., Venkateswarlu V. Ecological studies in the paper mill effluents and their impact om the river Tungabharda // Heavy metals and algae. Proc. Indian Acad. Sci. Plant Sci. - 1985. - Vol. 95, N 3. - P. 139 - 146.

84. Fuse H. Effects of trace metals on growth of red tide phytoplankton and their accumulation of metal // Agr. and Biol. Chem. - 1987. - Vol. 51, N 4. - P. 987 - 992.

85. Капков В.И., Шидловская Н.А., Максимов В.Н. Экспериментальные исследования комбинированного влияния тяжелых металлов на природное планктонное сообщество // Экспериментальная водная токсикология. - Рига, I986. - Вып. II. - С. I55 - I60.

86. Bariaud A., Mestre J.-C. Heavy metal tolerance in a cadmium-resistant population of Euglena gracilis // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. - 1984. - Vol. 32, N 5. - P. 597 - 601.

87. Munawar M., Mudroch, Munawar J.F. et al. The impact of sediment-associated contaminants from the Niagara River mouth on various size assemblages of phytoplankton // J. Great Lakes Res. - 1983. - Vol. 9, N 2. - P. 303 - 313.

88. Marcenko E. Cadmium cytotoxicity and resistance in Euglena gracilis // Acta bot. croat. - 1986. - Vol. 45. - P. 33 - 42.

89. Albertand P., Pinto G., Taddei R. Evaluation of toxic effects of heavy metals on unicellular algae. II. Growth curves with different concentrations of heavy metals // Delpinoa. - 1979 - 1980. - Vol. 21 - 22. - P. 23 - 34.

90. Mhatre G.N., Chaphekar S.B. The effect of mercury on some aquatic plants // Environ. Pollut. - 1985. - A 39, N 3. - P. 207 - 216.

91. Brinkhuis B.H., Chung I.K. The effects of copper on the fine structure of the kelp Laminaria saccharina (L.) Lamour // Mar. Environ. Res. - 1986. - Vol. 19, N 3. - P. 205 - 223.

92. Leland H.V., Carter J.L. Effects of copper on species composition of periphyton in a Sierra Nevada, California, stream // Freshwater. Biol. - 1984. - Vol. 14, N 3. - P. 281 - 296.

93. Kay S.H., Haller W.T., Garrard L.A. Effects of heavy metals on water hyacinths (Eichhornia crassipes (Mart.) Solms // Aquat. Toxicol. - 1984. - Vol. 5, N 2. - P. 117 - 128.

94. Bonaly J., Miginiac-Maslow M., Brochiero E. et al. Cadmium effects on the energetics of Euglena during the development of cadmium resistance // J. plant physiol. - 1986. - Vol. 123, N 4. - P. 349 - 358.

95. Романенко В.И., Величко И.А. Влияние ионов хрома на жизнедеятельность бактерий и водорослей // Биол. внутр. вод. (Информ. бюл.). - 1974. - № 21. - С. 12 - 15.

96. Остапеня А.П. Структурные и функциональные характеристики сестона как показатели загрязнения вод // Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов и экосистемы водоемов. - Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1979. - С. 320 - 324.

97. Егоров С.Н., Корсак М.Н., Кроленко М.И. Влияние ионов некоторых тяжелых металлов на первичную продукцию и содержание углеводородов в морской среде // Науч. докл. высш. школы. Биол. науки. - 1984. - № 5. - С. 60 - 64.

98. Брагинский Л.П., Береза В.Д., Биргер Т.И. и др. Экспериментальное тестирование токсичности водной среды и повышение чувствительности биологических тестов // Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов и экосистемы водоемов. - Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1979. - С. 324 - 336.

99. Золотухина Е.Ю., Гавриленко Е.Е., Бурдин К.С. Влияние ионов цинка и меди на фотосинтез и дыхание морских макроводорослей // Физиология растений. - 1987. - Т. 34, № 2. - С. 266 - 275.

100. Капков В.И., Шидловская Н.А. Оценка влияния сублетальных концентраций тяжелых металлов на морской фитопланктон // У съезд Всесоюзного гидробиологического общества. Тольятти. 15 - 19 сентября 1986 г. Тезисы докладов. Ч. 2. - Куйбышев, 1986. - С. 196 - 197.

101. Патрик Р. Мониторинг состояния текучих вод по гидробионтам // Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов и экосистемы водоемов. - Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1979. - С. 71 - 81.

102. Prasad B.N., Singh V. On diatoms as indicators of

water pollution // J. Indian Bot. Soc. - 1982. - Vol. 61, N 4. P. 326 - 336.

103. Карр Д.Ф. История изменения видового состава рыб в Великих озерах // Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов и экосистемы водоемов. - Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1979. - С. 177 - 203.

104. Saad M.A.H., Antoine S.E. Effects of pollution on phytoplankton in the Ashar Canal, a highly polluted canal of the Shatt al-Arab Estuary at Basrah, Iraq // Hydrobiologia. - 1983. - Vol. 99, N 3. - P. 189 - 196.

105. Сейсума З.К., Легздиня М.Б., Марциневича С.Я. и др. Воздействие свинца и цинка на планктон Рижского залива в эксперименте in situ // Экспериментальная водная токсикология. - Рига, 1984. - Вып. 9. - С. 120 - 134.

106*. Kaitala S., Maximov V.N. The desirability function in evaluation of the response of phytoplankton communities to toxicants // Toxicity Assess. - 1986. - Vol. 1, N1. - P.85-101.

107. Цвылев О.П., Старцева А.И. Адаптация одноклеточных морских водорослей к ртути // Науч. докл. высш. школы. Биол. науки. - 1983. - № 5. - С. 48 - 53.

108. Христофорова Н.К. Опыт использования бентосных организмов для оценки содержания тяжелых металлов в морских водах // Разработка и внедрение на комплексных фоновых станциях методов биологического мониторинга. - Рига. - Т. 2. - С. 100 - 111.

109. Бурдин К.С., Камнев А.Н., Любимов М.В. Концентрирование некоторых металлов в слоевище бурой водоросли Sargassum pallidum (Turn.) C.Ag. в зависимости от возраста // Науч. докл. высш. школы. Биол. науки. - 1987. - № 4. - С. 74 - 79.

110. Say P., Whitton B.A. Accumulation of heavy metals by aquatic mosses. 1: Fontinalis antipyretica Hedw. // Hydrobiologia. - 1983. - Vol. 100. - P. 245 - 260.

111. Wehr J.D., Whitton B.A. Accumulation of heavy metals by aquatic mosses. 2: Rhynchostegium riparioides // Hydrobiologia. - 1983. - Vol. 100. - P. 261 - 264.

112. Wehr J.D., Whitton B.A. Sccumulation of heavy metals by aquatic mosses. 3: Seasonal changes // Hydrobiologia. - 1983. - Vol. 100. - P. 285 - 291.

113. Любимов М.В. К распределению тяжелых и переходных металлов, накопленных морскими травами Zostera (L.) и Phyllospadix (Ashers.) // Молодые ученые и основные направления развития современной биологии. Тр. XУ Конференции молодых ученых биологического факультута. МГУ. Москва. 17 - 19 апреля 1984 г. Ч. I. - М.: МГУ, 1984. - С. 188 - 190.

114. Wang W. Toxicity tests of aquatic pollutans by using common duckweed // Environ. Pollut. - 1986. -Vol.11, N 1. - P. 1 - 14.

115. Ward T.J., Correl R.L., Anderson R.B. Distribution of cadmium, lead and zinc amongst the marine sediments, seagrasses and fauna, and the selection of sentinel accumulators, near a lead smelter in South Australia // Austral. J. Mar. and Freschwater Res. - 1986. - Vol. 37, N 5. - P. 567 - 585.

116. Engrand P., Maury R., Rubeyre F. et al. Experimental study of mercury transfer between sediment and macrophytes // Heavy metals Environ. Int. Conf., Athens, Sept., 1985. - Edinburgh, 1985. - Vol. 2. - P. 298 - 300.

117. Лыкова Е.Е. Концентрация тяжелых металлов в дальневосточных зеленых водорослях // Молодые ученые и основные направления развития современной биологии. Тр. XIV Конференции молодых ученых биологического факультета МГУ. Москва. 21 - 23 марта 1983. Ч. I. - М.: МГУ, 1983. - С. 62 - 65.

118. Atri F.R. Schwermetalle und Wasserpflanzen. Aufnahme und Akkumulation von Schwermetallen und anderen anorganischen Schadstoffen bei höheren aquatischen Macrophyten // Schriftenr. Ver. Wasser-Boden und Lufthyg. - 1983. - N 55. - 210 s.

119. Seeliger U., Lacerda L.D. Uptake and release of copper and mercury by the alga Ceramium brasiliense Joly. (Rhodophyta, Ceramiales) // Rev. bras. bot. - 1986. - Vol. 9, N 1. - P. 63 - 68.

120. Капков В.И., Тришина О.А. Накопление тяжелых металлов макрофитами и контроль качества морских вод // Комплексные методы контроля качества природной среды. Симпозиум специалистов стран-членов СЭВ. Москва. 23 - 29 ноября 1986. Тезисы докладов. - Черноголовка, 1986. - С. 59.

121. Langston W.J. Availability of arsenic to estuarine and marine organisms: a field and laboratory evaluation //

121. Jana S., Chou-Dhuri M.A. Synergistic effect of heavy metal pollutants on senescence in submerged aquatic plants // Water, Air, and Soil Pollut. - 1984. - Vol. 21, N 1 - 4. - P. 351 - 357.

122. Кавецкий В.Н., Карнаухов А.И., Палиенко И.М. Содержание тяжелых металлов в воде и некоторых водных растениях устьевых областей Дуная и Днестра // Гидробиол. ж. - 1984. - Т. 20, № 2. - С. 65 - 68.

123. Langston W.J. Availability of arsenic to estuarine and marine organisms: a fieled and laboratory evaluation // Mar. Biol. - 1984. - Vol. 80, N 2. - P. 143 - 154.

124. Wallner M., Seeliger U., Laneuville T. et al. Variacões regionais na concentracao de metals pesados na macroalga Enteromorpha sp. dos estuarios do rio Ceara (Ceara), lagoa de Mundau (Alagoas) e lagoa da Tijuca (Rio de Janeiro) // Arq. cienc. mar. - 1987. - Vol. 25. - P. 41 - 50.

125. Caines L.A., Watt A.W., Wells D.E. The uptake and release of some trace metals by aquatic bryophytes in acidified waters in Scotland // Environ. Pollut. - 1985.-Vol.10, N 1. - P. 1 - 18.

126. Munda I.M. Effects of heavy metals and their combinatious on the grouth rates of Fucus species // Journees etud. pollut. mar. Mediterranee, Lucerne, 11 - 13 oct., 1984. - 1985. - S 1. - P. 727 - 731.

127. Chung I.K., Brinkhuis B.H. Copper effects in early stages of the kelp., Laminaria saccharina // Mar. pollut. bull. - 1986. - Vol. 17, N 5. - P. 213 - 218.

ГЛАВА 4

ЗАГРЯЗНЕНИЕ РТУТЬЮ И ДРУГИМИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ВОДНЫХ И НАЗЕМНЫХ БИОЦЕНОЗОВ

В.А.Сухачев, Е.И.Лапытько, А.В.Ядренкин, В.И.Фалеев,
Ю.Н.Литвинов, Е.А.Новиков, К.В.Торопов, М.П.Мошкин

4.I. Поступление ртути в водные и наземные экосистемы

4.I.I. Водоемы

Тяжелые металлы (Hg, Pb, Cd, Zn, As и др.) представляют чрезвычайную опасность как загрязнители природных вод, так как они в сравнительно малых концентрациях могут оказывать токсическое воздействие на водные организмы. В ряду тяжелых металлов ртуть занимает первое место по растворимости в воде и токсичности [I]: $Hg > Cd = Cu > Zn > Pb > Co > Cr > As > Mn = Fe > Sn$.

Ртуть металлическая и в виде неорганических и органических соединений повсеместно распространена в природе и участвует в естественном круговороте: испаряясь с поверхности земли, попадает в атмосферу, с осадками возвращается в почву, а затем поглощается растительными и животными организмами.

В последние годы наряду с антропогенным загрязнением водоемов все большее внимание уделяется вопросам естественного загрязнения водохранилищ тяжелыми металлами, в частности ртутью [2]. Основным источником поступления ртути в воду при создании водохранилищ является ртуть из грунта заливаемых берегов и лесов [3]. Содержание ртути в рыбах вновь создаваемых водохранилищ часто бывает выше природного фонового уровня (0,03 мкг/л) [I] и зачастую превышает санитарно-гигиенический норматив (0,5 мг/кг).

С проблемой ртути в водохранилищах уже столкнулись многие страны. Основным источником поступления ртути в воду, как пока-

зали исследования, является грунт [2,3]. Кроме того, большое количество ртути может накапливаться в результате микробиологических процессов в донных отложениях. Наиболее токсичной для всех живых организмов является метилртуть. Это соединение легко аккумулируется растениями, гидробионтами, а также теплокровными, включая человека. Процесс метилирования ртути происходит довольно медленно - период полувыведения общей ртути в абиотических стабильных условиях составляет I2-20 лет [4]. Так, например, в двух озерах Канады, куда сброс ртути прекратился соответственно 9 и 29 лет назад, уровень содержания ртути к настоящему времени снизился весьма незначительно [5].

4.I.2. Суша

Проблема загрязнения сухопутных экосистем ртутью возникла сравнительно недавно, интенсивное её изучение началось лишь в последнее десятилетие. Большинство работ посвящено околоводным млекопитающим, связанным по питанию с речными или морскими организмами. Прочие пути переноса и накопления ртути изучены ещё недостаточно. Практически отсутствуют данные по такому важному компоненту сухопутных биоценозов как насекомоядные. Находясь близко к вершине трофической пирамиды, они, вероятно, могут аккумулировать значительные количества ртути и других тяжелых металлов. Также недостаточно данных о токсических эффектах ртути на популяционном уровне; пока не изучены физиологические механизмы, влияющие на резистентность животных к отравлению. Мало известно о путях поступления ртути в организмы, не связанных с антропогенным загрязнением среды.

4.2. Токсичность ртути и других тяжелых металлов для животных

4.2.I. Водные беспозвоночные и рыбы

Тяжелые металлы накапливаются во всех звеньях трофических цепей. Биологические последствия проявляются прежде всего в прямом токсическом воздействии на гидробионтов, приводящем в тяжелых случаях к их массовой гибели. При действии малых концентра-

ций металлов, отмечается нарушение первичной продукции и трофических связей, а также равновесия между авто- и гетеротрофными организмами, что в конечном счете приводит к нарушению биотического круговорота и дестабилизации водных экосистем. Эти изменения наблюдаются даже при содержании ртути в водной среде на уровне ПДК.

Гидробионты способны накапливать тяжелые металлы, в частности, ртуть в концентрациях, в тысячи раз превышающих их содержание в воде. Наряду с прямым токсическим действием на организм тяжелые металлы вызывают опасные отдаленные биологические последствия, производя мутагенное, эмбриотоксическое, гонадотоксическое и др. действие.

Все органические соединения ртути - метилртуть, этилфенилртуть и другие более токсичны, чем неорганические. Это связано с тем, что её органические соединения хорошо растворяются в липидах, а также легко связываются с белками, что способствует свободному проникновению их в клетку. Метилртуть - наиболее токсичное соединение, отличается от других соединений более высокой стабильностью к разрушению в окружающей среде. Метилртуть интенсивно поглощается беспозвоночными с пищей или непосредственно из воды. Темпы её аккумуляции увеличиваются с повышением температуры воды, а темпы выведения метилртути из организма ниже,чем выделения неорганических форм.

Под действием тяжелых металлов происходят различные изменения в обменных процессах беспозвоночных. Так, показано, что при действии концентраций ртути 0,001-0,01 мг/л содержание гликогена в тканях гаммарид уменьшается, а количество глюкозы в гемолимфе возрастает [6]. Таким образом, скорость утилизации гликогена и накопления глюкозы у беспозвоночных является в какой-то мере показателем степени токсичности среды.

При изучении токсичности Hg, Zn, Cd для бентосных организмов Tubifex tubifex и личинок Chironomus sp. установлено, что личинки Chironomus были бол е чувствительны к повреждающему действию тяжелых металлов. По степени токсичности на первом месте стояла ртуть, далее Zn ,Cd и Pb [7].

Соединения ртути эффективно накапливаются в организме рыб, причем метилртуть активнее всего концентрируется в печени,почках, селезенке и мышцах, а хлорид ртути в большей степени задерживает-

ся жабрами [1,8,9,10]. Накапливаясь в избыточном количестве, ртуть влияет и на состав крови рыб: отмечается снижение эритроцитов, гемоглобина, лейкоцитов. Происходят также качественные изменения клеток красной крови. Отклонения отмечаются и в соотношении отдельных форм лейкоцитов [11,12,13]. Кроме того, интоксикация ртутью ведет к нарушению азотистого обмена головного мозга рыб [14].

В целом показано, что накопление ртути в организме гидробионтов ингибирует обменные процессы, ослабляет защитные функции крови. Ртуть снижает плодовитость рыб [1], выклев и выживаемость личинок [15].

Среди тяжелых металлов ртуть обладает наибольшей способностью к связыванию аминогрупп, что приводит к ингибированию ряда ферментативных систем организма [16]. Кроме того, она существенно нарушает проницаемость клеточных мембран. В частности, накопление хлорида ртути подавляет поглощение ионов натрия жабрами пресноводных рыб [1,8-10].

Степень токсичности тяжелых металлов в водоёме зависит от ряда факторов:

- концентрации и продолжительности действия, температуры воды (с повышением температуры воды растворимость соединений ртути и их токсичность увеличиваются. Например, чувствительность дафний к воздействию ионов тяжелых металлов при температуре воды 30°С увеличивается в десятки, сотни и тысячи раз [17,18]);

- от содержания кислорода (при снижении концентрации растворенного кислорода токсичность ртути увеличивается);

- от величины pH воды (более высокое содержание ртути в рыбе и воде отмечается в подкисленных озёрах [19];

- от наличия комплексообразователей (снижение pH и недостаток кислорода при отсутствии комплексообразователей способствуют усиленному переходу ртути из донных осадков в воду);

- от жесткости воды (увеличение жесткости воды снижает степень токсичности ртути для рыб [20]) и т.д.

Кроме внешних факторов на накопление тяжелых металлов оказывает влияние физиологическое состояние животных, которое различно в разные сезоны года. Более интенсивному летнему метаболизму соответствуют более высокие концентрации тяжелых металлов в рачковом зоопланктоне. Устойчивость рыб к ртути зависит также от

их видовой принадлежности, стадии развития и условий окружающей среды. Так, было установлено, что на стадии икры они наиболее подвержены ртутной интоксикации, например: для икринок нерки это составило 4 мкг/л (168 час), а для малька и смолта 180 мкг/л [17].

4.2.2. Млекопитающие

Наибольшим токсическим действием на млекопитающих обладают органические соединения ртути, в особенности - метилртуть. Летальная доза для человека составляет 75-300 мг в сутки [21].

Попав в организм катионы тяжелых металлов соединяются с белковыми и липидными компонентами, при этом изменяется проницаемость клеточных мембран, что приводит к нарушению ионного равновесия [11]. Другой механизм токсичного действия основан на замещении соединениями ртути атомов водорода в биомолекулах. В результате этого при отравлении даже небольшими количествами ртути у млекопитающих снижается содержание свободных SH-групп в печени и сыворотке крови [22,23]. Образование комплексов с соединениями ртути вызывает изменения конформационных характеристик ферментов и их каталитической активности. Отравление ртутью подавляет митохондриальные ферменты цепи терминального окисления, нарушая тем самым биоэнергетические процессы [11].

Накопление ртути вызывает задержку в развитии нервной системы, приводит к дегенерации коры головного мозга, волокон Пуркинье и периферических нервных клеток [24]. Болезнь "Минамата", вызванная отравлением ртути, выражается в нарушении поведенческих реакций, анорексии, атаксии, конвульсиях и заканчивается гибелью животных [25,26].

Токсичность ртути для животных зависит от того, в каком виде она поступает в организм. Показано, что до 85% всей ртути, поступающей в организм рыбоядных с пищей, находится в метилированном виде [27]. В печени выдры, рацион которой на 90% состоит из рыбы, метилртуть составляет 30-50% от общего содержания ртути и её соединений [25,28]. Следует отметить, что выдра обладает наибольшей резистентностью к отравлению из всех изученных животных [29]. Предполагается, что у хищников имеется механизм деметилирования ртути [30,31], а также другие пути снижения её токсичности [32]. Несмотря на это, повышение её концентрации в окружающей

среде может давать эффект на популяционном уровне. Для норок и выдр описано снижение численности [25,33] и даже полное исчезновение в загрязненных районах [34]. Лабораторные эксперименты на норках, выдрах и кошках показали, что летальная концентрация ртути, полученной с пищей, составляет 25-40 мкг/г в печени и I6-I8 мкг/г в мозгу [25,3I,35]. Однако у животных, найденных в природе и погибших, предположительно, от отравления ртутью, отмечались гораздо более высокие концентрации в печени - 58 мкг/г у норки и 96 мкг/г у выдры [28,36].

4.3. Накопление ртути и других тяжелых металлов в организме водных и наземных животных

4.3.I. Водные беспозвоночные

В бентосных беспозвоночных, обитающих в загрязненных ртутью водоемах, метилртуть составляет до 29-83% от общего количества ртути [7]. С возрастом моллюсков содержание в них мышьяка и ртути увеличивается.

Уровни общего содержания ртути в пресноводных планктоне и бентосе, как правило, превышают известные для морской биоты. Это может быть объяснено, в частности, меньшим размером водных систем суши, уровень загрязнения которых значительно выше.

В ракообразных, коловратках общее содержание ртути в среднем составляет 0,20 мг/кг сухого веса, в личинках двукрылых - 0,52 мг/кг сырого веса.

Таким образом, даже небольшие концентрации соединений тяжелых металлов оказывают вредное воздействие на гидробионтов. Поэтому при установлении ПДК этих металлов необходимо учитывать факторы, влияющие на степень их токсичности.

Как моллюски, так и организмы зоопланктона концентрируют тяжелые металлы и могут быть использованы как показатели их наличия в естественных условиях. Концентрация ртути, например, в зоопланктоне оз. Балатон выше, чем в воде в $I \cdot 10^3$ раз. Содержание ртути, свинца и марганца в рачковом зоопланктоне озера имеет сезонные различия. Летом концентрация этих металлов достоверно выше чем весной [37].

Данных о сезонных различиях содержания тяжелых металлов в зоопланктоне в литературе очень мало. Но известен ряд факторов, оказывающих влияние на накопление тяжелых металлов в зоопланктоне - пространственная и временная изменчивость видового состава, различия в поступлении и элиминации тяжелых металлов, разные физические и химические условия окружающей среды, время взятия проб (время дня и года), срок экспозиции.

Сравнительно короткая продолжительность жизни зоопланктона способствует лучшему отражению "моментальных" концентраций тяжелых металлов в окружающей водной среде, что невозможно выявить при использовании высших водных животных с большей продолжительностью жизни. Концентрация тяжелых металлов в тканях этих животных является отражением "долговременных" действий окружающей среды. Известно, что у беззубок и у рыб концентрация аккумулированных тяжелых металлов является функцией возраста и размеров тела [37].

Бентосные организмы способны извлекать значительные количества металлов из воды и затем передавать их в последующие звенья трофической цепочки.

4.3.2. Рыбы

Рыбы обладают высокой способностью накапливать ртуть [38, 39], причем органические соединения ртути накапливаются активнее чем неорганические ($HgCl_3$).

Существует три основных способа попадания ртути и других тяжелых металлов в организм рыб: а) механический захват взвешенных частиц гидроокисей металлов жабрами и хемосорбция ионов слизистыми оболочками; б) поступление с пищей; в) поглощение жабрами при дыхании [I].

В экспериментальных условиях показано, что накопление органических соединений ртути в жабрах в I4,4 раза выше, в печени в II,3 , желудке - 3,5 , кишечнике - I,3 , сердце - II,8 , почках - I9.8 , мышцах - I5.4 , крови - 5.3 по сравнению с неорганическими [40].

Содержание метилртути в организме пресноводных рыб составляет от 58% [3] до 96,4% [38,4I].

В экспериментах показано, что рыбы, в частности, питаясь животной пищей, содержащей метилртуть, ассимилируют в своем организме до 75-80% ртути [42]. Темпы накопления органической ртути рыбами зависят от температуры тела и содержания липидов [38].

У быстрорастущих рыб в теплых водах накапливание ртути происходит быстрее, чем в холодноводных районах, что объясняется более интенсивным потреблени и пищи.

Уровни общего содержания ртути обычно несколько выше в паренхиматозных органах, нежели в мышечной ткани рыб. Например, отношение концентрации ртути в печени и мышцах черного марлина из Австралии составляло I,4:I [43], а среднее содержание ртути в мышцах , печени и почках нескольких видов рыб из Средиземного моря - соответственно 0,30; 0,4I; 0,76 мг/кг сырого веса [44]. В то же время в мышцах окуня обыкновенного, обитающего в двух озерах Швейцарии, содержание ртути изменялось от 0,06 до 0,25 мг/кг, а в печени - от 0,03 до 0,I4 мг/кг [45].

Содержание ртути в рыбе зависит также от её места в трофической цепочке. Так, в работе [46] обнаружена связь между накоплением ртути и положением в пищевой цепи рыб водохранилища на р.Тонг, Монтана. Показано, что накопление ртути у хищников (щука и судак) идет в 2 раза быстрее, чем у планктофагов. В озерах штата Мэн (США) отмечена самая высокая концентрация ртути у хищных видов (голец, налим), особенно в озерах, где есть колюшка, которая сама содержит значительное количество ртути и является основной пищей для хищников [47]. Кроме того, наличие ртути в организме рыб зависит от характера питания: хищники и бентофаги содержат больше, чем планктофаги в тех же условиях [48,49].Такие же выводы сделаны в работах других авторов [49-53].

Период полувыведения метилртути из организма рыб для разных видов различен. Для щуки, например, он равен 780 суток [54].

При переходе трофической цепи из воды к следующему звену на суше наблюдается значительное увеличение накопления ртути. Так, в экспериментальной пищевой цепи: "мертвая рыба" - личинки и взрослые мухи - хищные "жуки стафилиниды и мучной хрущак" установлено многократное увеличение количества аккумулированной ртути в каждом последующем звене [55,56]. В отдельных экземплярах мух и жуков содержание ртути достигло 50 мг/кг, т.е. происходило

увеличение первоначальной концентрации ртути в 20-40 раз.

Человек также подвержен токсическому действию соединений ртути, поскольку он может включаться в трофические цепи практически на любом уровне. Примером такого воздействия могут служить известные случаи отравления людей пищевыми продуктами, накопившими металлы из загрязненных вод [57].

Таким образом можно сделать следующие выводы:

1. Основной источник поступления ртути в водохранилища - грунт и донные отложения. Содержание ртути в донных отложениях в зависимости от трофности водоема в несколько раз превышает содержание ртути в воде.

2. Ртуть существует в водоеме в двух основных формах: органической - метилртуть CH_3Hg^+ и неорганической. От 60 до 96% органической ртути ассимилируется рыбами. Метилртуть легче связывается микроорганизмами и активнее накапливается в тканях. Метил ртуть более токсична для гидробионтов.

3. Ртуть отрицательно влияет на плодовитость, выклев, выживаемость и рост рыб, ингибирует ферментативные системы в целом путем замещения аминогрупп и нарушением проницаемости клеточных мембран.

4. У рыб накопление ртути увеличивается с повышением трофического уровня. Наименьшая концентрация характерна для планктофагов, наибольшая для бентофагов и хищных.

5. Ртуть может поступать в организм рыб: а) из воды; б) с пищей; в) путем хемосорбции.

6. Токсичность ртути для рыб повышается с повышением температуры воды, при снижении содержания растворенного кислорода, снижении pH среды и её жесткости. Токсичность соединений ртути в пресной воде выше, чем в соленой.

7. Различные соединения ртути в организме рыб накапливаются в основном в паренхиматозных органах (почки, печень), однако такое соединение как метилртуть более эффективно накапливается в мышцах.

4.3.3. Млекопитающие

Исследования, связанные с накоплением тяжелых металлов, в том числе ртути, в млекопитающих, проводятся, как правило, вблизи

промышленных предприятий [28,58,59], шахт [60,61], на участках целины вдоль автомобильных дорог [62], а также в регионах, прилегающих к рудникам и перерабатывающим предприятиям [63,64].

Обследования диких животных на содержание ртути проводились в Канаде, США, Англии, Скандинавии, Центральной Европе, ФРГ. Получены данные по грызунам (ондатра, бобр, серная крыса, лесная и домовая мыши, лесные полевки, земляная и серая белки), зайцеобразные (кролики), парнокопытные (вапити, карибу, белохвостый олень, косуля, лось), хищникам (белый и черный медведи, лиса, волк, хорек, куница, выдра, рысь, норка, скунс, енот), которые позволяют сравнить концентрации ртути в тканях животных в районах, подверженных промышленному загрязнению с естественным фоном для видов, находящихся на разных трофических уровнях [28, 29, 65-69].

Накопление ртути у млекопитающих происходит, в основном, в шерсти, в меньшей степени - в печени, почках, ещё меньше - в мозгу и мышцах. Между её содержанием в разных тканях обнаружена высокая корреляция [29,65].

Общей закономерностью является повышение концентрации ртути в тканях организма млекопитающих по мере продвижения по пищевой цепи. У растительноядных она составляет в среднем 0,1 мкг/г сырого веса, вне зависимости от места поимки. Известны случаи, когда содержание ртути в печени ондатры было меньшее, чем в поедаемых ею растениях [70]. Исключение составляют случаи поедания грызунами семян, обработанных ртутьсодержащими пестицидами [71].

У хищников нормой может считаться концентрация ртути в печени и почках 1-3 мкг/г. Повышение содержания ртути у хищников до 10-20 мкг/г в большинстве случаев связано с промышленным загрязнением окружающей среды и выражено наиболее отчетливо у видов, питающихся рыбой и другими морскими животными - норка, выдра, енот, белый медведь [29,65,72].

4.3.4. Птицы

В таблице I представлены данные о содержании ртути в организме птиц, обитающих в различных регионах земли. Из анализа представленных данных видно, что присутствие ртути в организме птиц и их яйцах зарегистрировано как близ водоемов и рек, так и

Таблица I

Содержание ртути в различных органах птиц

Год исследований	Место обитания птиц	Объект исследования	Материал исследования	Содержание ртути	Литературный источник
I	2	3	4	5	6
1972-1980	Финляндия	скопа	погибшие яйца	0,I-0,4 мг/кг	73
	Шотландия	сапсан	оперение	2,4 мг/кг	74
7I-73	Англия	водоплав.	печень	3,7 мкг/г сухого веса	75
	Австрия	куропатки, фазаны	печень, почки	до 0,I мг/кг	76
7I-78	Швеция (юг)	кречет взросл.	перья	9,6 мкг/г	77
	Швеция (север)	-"-	-"-	I7,6 мкг/г	-"-
	Швеция (юг)	птенец	перья	2,8 мкг/г	-"-
	Швеция (север)	-"-	-"-	8,3 мкг/г	-"-
70-8I	Бельгия	200 трупов			
		30 видов:	тушка	0,II-35 мкг/г	78
		водные	тушка	0,I4 мкг/г	-"-
		сухопутные	тушка	-	
		ястреб баклан серая цапля, чамга	печень	3 мкг/г	-"-
77-78	Юго-Восточная Австралия	Tadorna fadornoides	тушка	0,04-0,I2 мкг/г сухого веса	79

Окончание табл. I

I	2	3	4	5	6
		Anas superciliosa	тушка	0,04-0,I2мкг/г	79
		Griconetta naevesa	-"-	0,09-0,25мкг/г	
		Anas superciliosa	перо	2,02-4,0 мкг/г	-"-
		Anas gilterifrons	-"-	2,I6-4,38мкг/г	-"-
55-80	Япония	рыбоядн. морские	перья	7,I±3,7мг/кг	80
		всеядные водопл.	-"-	5,5±5,6мг/кг	-"-
		хищные	-"-	3,6±2,9мг/кг	-"-
		всеядн.сухопутн.	-"-	3,6±2,9 мг/кг	-"-
		растительнояд. водоплав.	-"-	0,9±0,4 мг/кг	-"-
I982	Польша о-в Узедом	орлан-белохвост.	тушка	30 мг/кг по сырому весу 2,8 мг/кг по липидам	8I
	дельта Дуная	большой баклан	яйца	4,9 ч/млн.	82
I98I	р-н Северного моря	крачки	яйца	0,5-I мг/кг	83
		пеганка, кулик-сорока озерн.чайка	-"-	0,3-0,4 мг/кг	-"-
I983	Великие озера (США)	серебристые чайки	перья	6,II мкг/г	нет ссылки

вдали от них. В местах повышенного загрязнения интенсивность содержания во всех случаях выше, чем на незагрязненных участках. Ртуть обнаружена в перьях (особенно внешних маховых), в жировой и мышечной тканиях, меньше – в печени, почках, мозге, копчиковой железе. При этом концентрация, как правило, выше у рыбоядных птиц и орнитофагов; меньше у миофагов, насекомоядных и особенно у растительноядных видов. Нередко отмечается увеличение загрязнения организмов ртутью с развитием промышленности и использованием соединений ртути для протравки семян и уменьшение с улучшением очистки стоков и с запрещением протравливания.

Передача ртути птицам происходит по трофической цепи от рыб, водных беспозвоночных и меньше – от наземных и почвенных.

У самцов содержание ртути больше, чем у самок, у молодых птиц меньше, чем у взрослых, но у последних может уменьшаться после линьки. Зимой и ранней весной концентрация выше, чем в остальное время. После окончания линьки до 93% всей ртути может содержаться в оперении. Перья при линьке являются основным путем выведения ртути.

В отдельных случаях загрязнение птиц ртутью может отрицательно влиять на их репродукцию. Содержание ртути в яйцах диких птиц может значительно превышать ПДК её для куриных яиц.

Итак, в природной циркуляции ртути важную роль играют водоемы. Накапливаясь в грунте и донных отложениях ртуть и её соединения в течение длительного времени диффундируют в воду. Концентрация ртути увеличивается почти на порядок в каждом последующем звене пищевой цепи. У рыб наибольшее содержание ртути отмечается у бентофагов и хищников. Максимального уровня содержание ртути достигает в организме рыбоядных млекопитающих и птиц. Высокая устойчивость соединений ртути и отсутствие эффективных механизмов их выведения приводит к тому, что даже незначительное содержание ртути в среде создает угрозу отравления животных с большой продолжительностью жизни за счет кумулятивного эффекта.

antagonistic action of hardness components in water on the toxicity of heavy metals' ions // Bull. Tokai Rsgional Fish. Res. laborat. - 1969. - N 58. - P. 215 - 232.

21. Грушко Я.М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах. - М.: Медицина, 1972. - 175 с.

22. Lewis Ch. // Arch. Industr. hlth. - 1958. - Vol. 18, N 6. - P. 457.

23. Bishop P., Kirsch E.J. // 27 th.Ann.Purdue Indus. Waste Conf., May 1972. - 1973. - P. 20 - 25.

24. Tuzillazzi P.G., Bernardo A., Costa P. Effects prenatal administration of methylmercury chloride on behaviour development in mice // Heavy metals environ., int. conf. Athens. seat. - Edinburgh, 1985. - Vol. 1. - P. 691 - 693.

25. O'Connor, Nielson A. Environmental survey of methylmercury levels in wild mink and others from the northeastern United States, and experimental pathology of methylmercurialism in the otters.// Proc. worldwide Furbearers Conf. - 1980. - P. 1728 - 1745.

26. Takeuchi T., Moricama N., Matsumot H., Shiraishi T. A patalogical study of Minamata disease in Japan // Acta Neuropathol. (Berlin). - 1962. - Vol. 2, N 40. - P. 57.

27. Aulerich R.I., Ringer R.K., Inamoto S. Effects of dietary mercury on mink // Arch. Environ. Contam. and Toxicol. - 1974. - Vol. 2. - P. 43 - 51.

28. Wren C.D. Probable case of mercury poisoning in a wild otter, Lutra canadiensis, in northwestern Ontario // Can. Field-Nat. - 1985. - Vol. 99. - P. 112 - 114.

29. Wren C.D. A review of metal accumulation and toxicity an wild mammals // Envir. Res. - 1986. - Vol. 40. - P. 210 - 244.

30. Wren C.D., McCrimmon H., Frank R., Suda P. Total and methylmercury levels in wild mammals from the Pre Cambrian Shield areas of south Central Ontario, Canada // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 198(. - Vol. 25. - P. 100 - 105.

31. Eaton R.D.P., Secord D.C., Hewitt P. An experimental assessment of the toxic potential of mercury in ringed seal liver for adult laboratory cats // Toxicol. Appl. Pharmacol. - 1980. - Vol. 6. - P. 315 - 321.

32. Jernelov A., Johensson A., Sorenson L., Svenson A. Methylmercury degradation in mink // Toxicology. - 1978. - Vol. 6. - P. 315 - 321.

33. Ogle M.C., Scanlon P.E., Kirkpatrick P.L., Gwynn I.V. Heavy metal concentrations in tissues of mink in Virginia // Bull. Environ. Contam. and Tocicol. - 1985. - Vol. 35. - P. 29 - 37.

34. Fimreite N., Reynolds L. Mercury contamination of fish in northwestern Ontario // J. Wild Manage. - 1973. - Vol. 37, N 1. - P. 62 - 68.

35. Wobeser G.A., Nielson N.O., Schiefer B. Mercury and mink // Can. J. Compar. Med. - 1976. - Vol. 40. - P. 30 - 45.

36. Wobeser G.B. Mercury poisoning in a wild mink // J. Wildl. Dis. - 1976. - Vol. 12. - P. 335 - 340.

37. Балог В., Шаланки Я. Использование рачкового зоопланктона (Crustacea)для оценки загрязнения оз. Балатон тяжелыми металлами // Гидробиол. журн. - 1984. - Т. 20, № 2. - С. 56 - 64.

38. Macleod J.C., Pessah E. Temperature effects on mercury accumulation, toxicity and metabulu nate in rainbow trout (Solmo gairfnei) // J. Fish. Res. Board of Can. - 1973. - N 30. - P. 485 - 492.

39. Cappon C.L., Smith J.C. Mercury and selenium content and chemical form in fish muscle // Arch. Environ. Contam., and Toxicology. - 1981. - N 10. - P. 305 - 319.

40. Olson K.R., Bergman H.L., F omm P.O. Uptake of methyl mercuric chloride by trout: A study of uptake pathways into the whole animal and uptake by erythrocytes in vitro // J. Fish. Res. Board. Can. - 1973. - Vol. 30. - P. 1293 - 1299.

41. Harms U., Luckas B., Lorenzen W., Montag A. Analytik und Vorkommen anorganischen und organischen Quecksilberverbindungen in Meers-Landtieren // Fresenius' Z. Anal. Chem. - 1983. - Vol. 316. - P. 600 - 603.

42. Rodgers D.W., Beamish W.H., Dynamics of dietary methylmercury in rainbow teout, Salmo gairdnery // Aquat. Toxicol. - 1982. - Vol. 2. - N 5 - 6. - P. 271 - 280.

43. Mackay N.I., Kazacas M.N., Williams R.I., Leedow M.I.

Selenium and Heavy metals in black marline // Marine Pollution Bulliten. - 1975. - N 6. - P. 57 - 60.

44. Buggiani S.S., Vannucchi C. Mercury and lead concentrations in some species of fish from the Tuscan coasts (Italy) // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1980. - N 25. - P. 90 - 92.

45. Hegi H.R., Geiger W. Heavy metals (Hg, Cd, Cu, Pb, Zn) in liver muscle tissue of fresh-water peuch (Perca fluviatiles) of the Lake of Biel and the Walensee // Schweizerische Zeitschrift Hydrologie. - 1979. - N 41. - P. 94 - 107.

46. Phillips G.R., Lenhart T.E., Gregory R.M. Relation between tropic position and mercury accumulation among fishes from the Tongue River Reservoir Montana // Environ. Res. - 1980. - Vol. 22. - N 1. - P. 73 - 80.

47. Akielaszck J.T., Heines T.A. Mercury in the muscle tissue of fish from three northern Main lakes // Bull. Environ Contam. and Toxicol. - 1981. - Vol. 21, N 2. - P. 201 - 208.

48. Protasowicki M., Zawartose rteci w rybach przemyilowych polawianych przez rilolowstwo polckie w latach 1974 - 76 // Zesr. nauk. AR szcrecinie Ryb. mor i technol. zywn. - 1980. - N 82. - P. 183 - 199.

49. Bondon A., Delarcke A., Ribeyre P., Marty R. Bioaccumulation and bioamplification of mercury compounds in a second level consumer, Gambusia affinis. - Temperature effects // Bull Environ. Contam. and Toxicol. - 1979. - Vol. 22, N 6. - P. 813 - 818.

50. Nishimura H., Kumagai M. Mercury pollution of fishes in minomata Bay and surrounding water: analysis of pathway of mercury // Water, Air and Soil Pollut. - 1983. - Vol. 20, N 4. - P. 401 - 411.

51. Dallinger R., Kautzsky H. The passage of Ca, Cu, Zn, Cd and Pb along a short food chain into the fish Salmo gairdneari // Heavy Metals Environ. Int. Conf., Athens, Sept. 1985. - Vol. 1. - Edinburgh, 1985. - P. 694 - 736.

52. Masson C.F. A survey of mercury, lead and cadmium in muscle of british freshwater fish // Chemosphera. - 1987. - Vol. 16, N 4. - P. 901 - 906.

53. Menasveta P., Cheevaparanapivat V. Total and organic

mercury in marine fish of the upper gulf of Halfland // Proc. 4th Symp. Co. op. shedy Kuroshio and adjacent Re., Tokio, 1979. - Tokio, 1980. - P. 449 - 458.

54. Iärvenpää T., Tillander M., Miettinen J.K. Methyl-mercury: halftime of elimination in flaunder, pike and eel // Suewen Kemistilehti. - 1970. - B. 43. - S. 439 - 442.

55. Nuorteva P., Nuorteva S.L. The fate of mercury in sarcosaprophagous flies and in insects eating them // Ambio. - 1982. - Vol. 11, N 1. - P. 34 - 37.

56. Kneip T.T., Lauer G.J. Trace metal concentration factors in aquatic ecosystems // Progr. Anal. Chem. - 1973. - Vol. 5. - P. 45 - 62.

57. How much metal is there in our waters // Environ. Sci. and Technol. - 1974. - Vol. 8, N 2. - P. 112 - 113.

58. Beyer W.N., Pattee O.H., Sileo L., Hoffman D.J., Mulhern B.B. Metal contamination in wildlife living near two zinc smelters // Environ. Pollut. Ser. A. - 1985. - Vol. 33. - P. 63 - 86.

59. Dustman E.H., Stickel L.F., Elder I.B. Mercury in wild animals from Lake St. Clair // Environmental mercury contamination. - 1972. - P. 46 - 52.

60. Roberts R.D., Jonson M.S., Dispersal of heavy metals from abandoned mine workings and their transference through terrestrial food chains // Environ. Pollut. - 1978. - Vol. 16. - P. 293 - 310.

61. Andrews S.H., Johnson M.S., Cooke J.A. Cadmium in small mammals from grassland established on metalliferous mine waste // Environ. Pollut. Ser. A. - 1984. - Vol. 33. - P. 152 - 162.

62. Clark D.R. Lead concentrations: bats vs terrestrial mammals collected near a major highway // Environ. Sci., Technol. - 1979. - Vol. 3. - P. 338 - 341.

63. Rabe F.W., Flaharty D.C. The river of green and gold // Idaho Research Foundation Inc., Natural Resources Series. - 1974. - N 4. - P. 13 - 24.

64. Burrows W.N., Sharp J.W., Root R.G. A surway of blood lead concentrations in horses in the north Idaho lead (silver belt area) // Vet. Human Toxicol. - 1981. - Vol. 23. -P.328-330.

65. Kucers E. Mink and otters as indicators of mercury i Manitoba waters // Canad J. Zool. - 1983. - Vol. 61. - P. 2250 2256.

66. Desai-Geenaway P., Price I.M. Mercury in Canadian fish and wildlife used in diets of native peoples // Canadian wildlife service Report, Toxic Chem. Division. - 1976. - N 35. P. 30 - 41.

67. Bull K.R., Roberts R.D., Onskip M.J., Goodman A.T. Mercury concentrations in soil, grass earth worms and small mammals near an industrial emission source // Environ. Pollut. - 1977. - Vol. 12. - P. 195 - 240.

68. Smith A.I., Rongstad O.J. Heavy metals in mammals from two unmited cooper-zinc deposits in Wisconsin // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1981. - Vol. 27. - P. 28 - 33.

69. Lynch D.W. Selected toxic metals in Ohio's upland wildlife M.Sc., thesis / Ohio State University. - Ohio, 1973. 250 p.

70. Everett I., Anthrony R.G. Heavy metals accumulation in muskrats in relation to water quality // Trans. Northeast. Sect. Wildl. Soc. - 1977. - Vol. 33. - P. 105 - 118.

71. Jefferies D.J., Stainsby B., Grench M.C. // J. Zool. - 1973. - Vol. 171. - P. 513 - 539.

72. Eaton R.D.P., Farant J.P. The polar bear as biological indication of the environmental mercury burden // Arctic. - 1982. - Vol. 35. - P. 422 - 425.

73. Häkkinen J., Hasänen E. Mercury in eggs amd nestling of the ospey (Pandion haliaetus) in Finland and its bioaccumulation from fish // Ann. Zool. Fenn. - 1980. - Vol. 17, N 3. - P. 131 - 139.

74. Lindbegr P., Mearns R. Occurrence of mercury in feathers from scottish peregrines // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. - 1982. - Vol. 28, N 2. - P. 181 - 185.

75. Parslow J.L.F., Thomas J., Williams T.D. Heavy metal in the livers of waterfowl from the out washes England // Environ. Pollut. - 1982. - Vol. A 29, N 4. - P. 317 - 327.

76. Fataruch F. Wild und Umweltschadstoffe // Osterr Weidwerk. - 1982. - N 12. - P. 633 - 637.

77. Zindberg P., Odzio T. Mercury levels in feathers of

peregrine falcon (F.p.) compared with total mercury content in some of its prey species in Sweden // Environ. Pollut. - 1983. - Vol. 5, N 4. - P. 297 - 318.

78. Delbeke K., Joiris C., Decadt D. Mercury contamination of the Belgian avifauna 1970 - 1981 // Environ. Pollut. - 1984. - Vol. 7, N 3. - P. 205 - 221.

79. Bacher G.L., Norman F.J. Mercury concentrations in ten species of Australian waterfowl (fab. Anatidae) // Austral. Wildlife Res. - 1984. - Vol. 11, N 2. - P. 387 - 390.

80. Doi R., Ohno H., Harada M. Mercury in feathers of wild birds from the mercury-polluted area along the shore of the Shiranui Sea // Japan. Sci. Total. Environ. - 1984. - Vol. 40. - P. 155 - 167.

81. Falandysz J. Metals and organochlorines in a female white-tailed eagle from Uznam Island, Southwestern Baltic Sea // Environ. Conserv. - 1984. - Vol. 11, N 3. - P. 262 - 263.

82. Fossi C., Focardi S., Leonzio C., Renzoni A. Trace-metals and Chlorinated Hydrocarbons in Birds. Eggs from the Delta of the Danube // Environ. Coserv. - 1984. - Vol. 11, N 4. - P. 345 - 350.

83. Becker P.H., Ternes W., Rüssel h.A. Schadstoffe in Gelegen von Brutvögeln der deutschen Nordseeküste. II. Quecksilber // J. Ornitol. - 1985. - Vol. 126, N 3. - P. 253 - 261.

ГЛАВА 5

ВОЗДЕЙСТВИЕ РТУТИ И ЕЁ СОЕДИНЕНИЙ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

С.В.Казначеев, В.Д.Дарянин

Рассматривая человека как составной элемент любого биогеоценоза, необходимо хорошо знать объем функциональной работы, который совершает организм по обеспечению стабильности, развития совершенствования того биогеоценоза, чьим структурным компонентом он является. Маркером, позволяющим это делать, может быть трофическая цепь, связывающая человека и окружающую природную среду. Для её описания наиболее подходят разнообразные микроэлементы, одновременно присутствующие в большинстве природных объектов, включая человека.

Анализируя циркуляцию элементов, можно видеть естественные "лакуны", в которых они концентрируются, пути их миграции от одного природного объекта к другому. Изменения рассматриваемой структуры организации трофического цикла в любую сторону способны привести к разрушению и дезинтеграции сложившегося биогеоценоза.

Маркером определенных трофических цепей могут служить соединения ртути, особенно это касается регионов, где этот микроэлемент встречается в повышенных количествах. Антропогенное воздействие на такие регионы может значительно изменить характер распределения данного элемента.

Таким образом, изучение влияния соединений ртути на здоровье людей в реальных экологических системах требует комплексного подхода с учетом геохимических, гидрологических, биоценотических, антропогенных и других особенностей данного региона.

5.1. Некоторые аспекты влияния ртути на организм человека

Наличие в природе металлической ртути определило её доступность для использования людьми с незапамятных времен. Одновременно происходило накопление эмпирических данных о воздействии ртути на живые организмы. Ещё арабские врачи знали о токсичности ртути, отмечая, что из помещении где разлита ртуть, убегали скорпионы [I].

В 1700 г. Ramazzini [2] в своём труде "О болезнях ремесленников" писал, что шахтеры на ртутных рудниках живут не более 3-х лет, а у ремесленников, занятых изготовлением зеркал с использованием ртути, часто наблюдались параличи, астма.

Планомерное и достаточно широкое изучение хронических воздействий небольших доз ртути на организм человека началось в 20-е годы XX века с работ Stock A. Z. [2,3], который отмечал появление ряда характерных симптомов при воздействии паров ртути в концентрациях тыс. долей мг/м^3. В дальнейшем этот симптомокомплекс получил название микромеркуриализма. A.Z.Stock выделял три его степени:

I степень - снижение работоспособности, повышение утомляемости, легкое нервное возбуждение;

2 степень - прогрессирующая потеря памяти, чувство беспокойства и неуверенности в себе, головные боли, раздражительность, иногда легкое дрожание рук, учащенное мочеиспускание, поносы;

3 степень - головные боли, общая слабость, расстройство сна, депрессия, апатия, частые поносы, тремор рук и т.д.

Таким образом, хроническая интоксикация ртутью проявлялось в виде общего функционально-невротического состояния, связанного с деятельностью нервной и частично сердечно-сосудистой системы. Интоксикация парами ртути характерна лишь для производственных, профессиональных отравлений и в природных условиях не встречается.

5.1.I. Уровни содержания ртути в окружающей среде, природные ртутные интоксикации

В природных условиях поглощение человеком паров ртути из воздуха за сутки незначительно и обычно составляет величину

около I мкг (содержание ртути в атмосфере в среднем 20 нг/м^3). Невелико поглощение ртути из воды незагрязненных источников (содержание ртути в воде в среднем 200-300 нг/л, суточное потребление ртути до 2 мкг) [5], однако по данным [6] в зонах с залежами ртути вода может содержать этот элемент в концентрации до 80 мкг/л и вызывать значительные локальные загрязнения.

Основное количество ртути человек в природных условиях потребляет с пищевыми продуктами. В основных продуктах питания (мясо, молоко, яйца, зерновые и т.д.) уровни содержания ртути ниже 60 мкг/кг [7]. В дневном рационе человека при употреблении этих продуктов обычно содержится около 5 мкг/сутки ртути. Особого внимание заслуживает определение содержания ртути в рыбе и рыбопродуктах. В водных экосистемах происходит биоконцентрирование органических соединений ртути в зависимости от трофического уровня данного организма, которое достигает максимального содержания на вершине водной трофической цепи - у крупных хищных рыб (щука, судак, тунец, меч-рыба и др.). Рыба содержит в среднем до 100-200 мкг/кг ртути в незагрязненных водоемах [8,9], в загрязненных водоёмах содержание ртути в рыбе повышается до 200-5000 мкг/кг, при сильном загрязнении до 20000 мкг/кг [10].

При умеренном потреблении рыбы поступление ртути в организм составляет 5 мкг/сутки. У рыбаков и членов их семей потребление ртути может может доходить до 200, а иногда до 800 мкг/сутки[5]. В некоторых работах отмечается связь между объемом потребления рыбы в пищу и содержанием ртути в волосах и крови обследуемых людей [11,12,13].

Из других пищевых продуктов источниками повышенного поступления ртути в организм человека могут служить грибы [14], мясо водоплавающей птицы, а также овощные и злаковые культуры (капуста, картофель и т.д.), в которых происходит связывание ртути оритиновой кислотой. Установлены связи между содержанием ртути в почве и растениях [15].

5.1.2. Поступление и распределение ртути в организме человека

Металлическая ртуть при поступлении в желудочно-кишечный тракт обычно почти не всасывается [16]. Неорганические соединения могут всасываться в кишечнике в дозе от 5 до 15% от введен-

ного количества [17]. Наиболее доступной и легкоусвояемой является метилртуть. Именно в метилированной форме содержится ртуть в воде и пищевых продуктах [18]. Показано, что в организме человека метилртуть всасывается в количестве до 95% от введенной дозы [19,20].

Распределение метилированных соединений ртути в организме определяется некоторыми физико-химическими особенностями этих соединений. Метилртуть, являясь жирорастворимым соединением, весьма активно проникает через цитоплазматическую мембрану и мембраны органелл, регистрируется в ядерной и микросомальной фракциях [21-23]. Метилированная ртуть довольно легко проникает через гемоэнцефалический и плацентарный барьеры, медленнее, чем другие ртутьорганические, соединения разрушается до неорганической ртути и выводится из организма. Период полувыведения метилртути из организма человека составляет в среднем 70 дней [24].

Метилртуть обладает чрезвычайно высоким химическим сродством к сульфгидрильным группам и потому быстро превращается в организме в связанную белковую форму, не подвергающуюся дальнейшей диффузии, однако некоторая её часть остается в диффузионной форме. В дальнейшем в местах связывания устанавливается равновесие между диффузионной и недиффузионной формами ртути, что обеспечивает лабильность метилртути в тканях. По данным [20] до 10% меченой ртути регистрируется в затылочной области, причем происходит постепенная кумуляция её в головном мозге. Распределение между элементами крови (отношение эритроциты/плазма) для метилртути было равно 10, для неорганической ртути - 0,4 [19].

При воздействии паров металлической ртути её накопление в основном происходит в почках. Через несколько дней после введения ртути в организм уже до 50% от введенной дозы находится в них, а затем её количество увеличивается и может достигать 90 и более процентов [5]. Имеются данные о высоком содержании ртути в гипофизе и щитовидной железе рабочих ртутных рудников [25].

Из организма ртуть выводится с мочой и калом, но происходит это довольно медленно [5,20].

5.1.3. Метаболическая трансформация и скорость выведения

В случаях метилированных соединений ртути процесс выделения

может быть описан простой экспоненциальной функцией I-го порядка [19,20]. При этом содержание её в отдельном органе в определенный момент времени выражается уравнением

$$C = C_0 \cdot e^{-b \cdot t}$$

где C – концентрация ртути в данном органе в момент времени, C_0 – концентрация ртути в нулевой момент времени в данном органе, b – константа выведения, t – время.

Константа выведения и период полувыведения связаны зависимостью:

$$T = \ln 2/b$$

где T – период полувыведения.

Количество металла, накопленное всем организмом, выражается уравнением $A = (a/в)\ (I - e[-b \cdot t])$, где A – накопленое количество, a – количество, поглощаемое организмом ежедневно.

В состоянии устойчивого равновесия это выражение имеет вид: $A=a/в$. Иными словами, содержание металла в организме (или органе) A в состоянии устойчивого равновесия прямо пропорционально его среднесуточному поглощению и обратнопропорционально скорости выведения.

В период равновесного поглощения ртути (ориентировочно I0 мкг/70 кг массы тела) её содержание в организме сначала быстро возрастает, достигая I/2 своей максимальной (характерной для состояния устойчивого равновесия) величины через период, равный одному периоду полувыведения (в случае метилртути – 70 дней). После продолжения воздействия в течение периода, равного 5 периодам полувыведения (для метилртути это I год), содержание металла в организме находится в пределах 3% от величины, характеризующей окончательное состояние устойчивого равновесия. Эти равновесные величины в I00 раз больше среднесуточного поглощения, если период полувыведения равен 70 дням. При прекращении воздействия содержание металла сразу начинает снижаться по экспоненте, являющейся обратным изображением кривой накопления. Период полувыведения отличается у разных людей и может достигать I90 дней [26]. Имеются наблюдения, что особенно медленно выводится метилртуть из мозга [27], где обнаружено высокое её содержание спустя I0 лет после прекращения воздействия ртутью.

Особую опасность представляет метилртуть для новорожденных, интоксикация которых происходит через грудное молоко, где активно концентрируется [28].

ные группы, содержащиеся в мембранах, имеют высокое сродство к ртути и её соединениям. Считается, что клеточные мембраны малопроницаемы для иона ртути. Органические соединения ртути, напротив, обладая хорошей жирорастворимостью, легче неорганических проникает через мембраны, очевидно, за счет взаимодействия с их липидными компонентами. Этим объясняется избирательная токсичность органических соединений для ЦНС, а неорганических для желудочно-кишечного тракта и почек.

Количественный характер распределения ртути (как органической, так и неорганической) в клетках печени и головного мозга следующий: ядро, микросомы, цитоплазма, митохондрии [21-23]. С обнаруженными особенностями внутриклеточного распределения ртути можно связать развитие патологических изменений физиологических процессов в организме, в частности, гонадотоксическое [42,44], эмбриотоксическое [45,46] и мутагенное [47] действие соединений ртути.

Критическим органом при воздействии на организм органических соединений ртути служит ЦНС. По данным [48] изменения и дегенерация нейронов наблюдались в зрительном отделе мозговой коры и гранулярном слое мозжечка. У обезьян при коротком воздействии больших доз метилртути развивались выраженные изменения в органе зрения, приводящие в течении 2^{х} дней к слепоте. Это сопровождалось поражением нейронов в зрительном центре коры головного мозга. При ежедневном введении небольших доз метилртути отмечались и другие признаки поражения ЦНС [49], например атаксия [49].

Кроме нервной системы происходят достаточно выраженные изменения в почках [50-51], в щитовидной железе [52], в сердце, сосудах и эпителии желудочно-кишечного тракта [53].

Важной особенностью действия соединений ртути на живые организмы является наличие "скрытого" периода после её введения. Так, в работе [54] отмечено, что включение аминокислот в белки было нарушено в корешковых спинальных ганглиях крыс, подвергшихся воздействию метилртути до появления у них признаков отравления. В работе [55] сообщается о повреждении гематоэнцефалического барьера у крыс, подвергшихся воздействию хлорида метилртути, через 12 часов после введения дозы I мг/кг без признаков отравления.

5.3. Клиническая картина отравлений соединениями ртути

При остром отравлении большими дозами как неорганических, так и органических соединений ртути основными симптомами являются нарушения функции сердечно-сосудистой системы (шок, коллапс), выделительной системы (острая почечная недостаточность) и желудочно-кишечного тракта (диарея).

При подостром и особенно хроническом воздействии небольших доз ртути, в частности, в форме органических соединений, происходит постепенная кумуляция ртути преимущественно в центральной и периферической нервных системах, в почках [20].

При ртутных отравлениях наиболее ранние и достаточно разнообразные изменения характерны для психоэмоциональной сферы, которые объединяются понятием "синдром эритизма" (раздражительной слабости). Для этого синдрома характерна быстрая смена настроений, раздражительность, апатия, склонность к слезам, сонливость днем и бессоница ночью, снижение работоспособности; больных беспокоит общая слабость, головные боли, быстрая утомляемость, снижение памяти [I]. У большинства пациентов эти симптомы появляются через I–6 лет после начала контакта с ртутью.

Изучение особенностей психики и поведенческих реакций в зависимости от фоновой нагрузки на организм тяжелых металлов в последние годы привлекает все более широкое внимание [56,57]. В работе [58] найдена корреляция между агрессивным поведением школьников и содержанием у них в волосах тяжелых металлов, в т.ч. ртути; более высокое содержание ртути обнаружено в волосах женщин, страдающих синдромом предменструального напряжения [59].

Таким образом, даже небольшое повышение содержания ртути в организме за счет, вероятно, особенностей питания данного контингента, могут быть связаны с определенными отклонениями нервно-психической сферы.

В зависимости от степени выраженности патологического процесса в клиническом течении хронической ртутной интоксикации различают три стадии:

I стадия – начальная (функциональная), для которой характерны общее недомогание, головные боли, повышенная раздражительность, в дальнейшем появляется эмоциональная лабильность, плаксивность,

снижение памяти, нарушение сна. Сон, как правило, со страшными сновидениями. У таких больных отмечается неприятный металлический привкус во рту, обильное слюнотечение, кровоточивость десен, тошнота, рвота, неадекватная реакция на окружающее. Кожные покровы бледные, выявляются "глазные симптомы" - Грефе, Кохера, Штельвага. Проявляется стойкий красный дермографизм, общий гипергидроз, неустойчивость в позе ромберга, тремор вытянутых кистей рук. Тремор может быть и на нижних конечностях, чаще всего он частый, с малой амплитудой, сухожильно-периостальные рефлексы оживленны, равномерны. Могут отмечаться нарушения в сердечно-сосудистой системе, в 17% случаев у таких больных наблюдалась нейро-циркуляторная дистония, чаще гипертензионного характера. Изменения функции сердца выражаются в виде нарушений ритма и некоторой приглушенности тонов.

2 стадия характеризуется развитием астенического синдрома, который сопровождается похуданием, повышенной раздражительностью, плаксивостью,склонностью к депрессивным реакциям. У больных появляется робость, неадекватная смущенность, неуверенность в себе, особенно в тех случаях, когда нарушается привычная обстановка. Все это сопровождается сосудистыми реакциями, развиваются признаки ртутного эритизма. Одновременно с этим могут отмечаться функциональные нарушения сердечно-сосудистой системы (тахикардия, артериальная гипертензия). В этой стадии изменяется и характер тремора рук, который становится крупноразмашистым, более выражены эмоциональные расстройства(подавленное настроение), нередко отмечаются изменения функции щитовидной железы. Могут наблюдаться гастриты, колиты, как правило, при этой стадии выявляются кровоточивость и разрыхленность десен, афтозный стоматит, сине-черная кайма у лунок зубов. В крови лимфо- и моноцитоз, реже анемия, лимфопения. В моче иногда находят следы белка. Содержание ртути в моче, превышающее 0,02 мг/л, может подтверждать диагноз хронической ртутной интоксикации.

При рациональном лечении и прекращении контакта с ртутью может наблюдаться восстановление нарушенных функций организма.

3 стадия ртутной интоксикации наблюдается редко. В этой стадии у больных отмечаются упорные головные боли, постоянная бессонница, нарушения походки. Больные становятся заторможенными,

иногда с появлением эффективных вспышек. Их беспокоят галлюцинации, постоянными симптомами становятся тремор рук, ног, головы. Могут развится дезартрия, гипомимия, нарушается психика - снижается память, депрессия. Эти симптомы проявляются на фоне выраженных трофических и эндокринных растройств [60].

Неврологические симптомы при ртутной интоксикации появляются раньше других объективных признаков отравления, хотя и не носят специфический характер. Одним из самых ранних симптомов являются парастезии [61], потеря чувствительности в конечностях и вокруг рта, атаксия, сужение полей зрения, нарушения слуха.

Тремор- характерный признак меркуриализма, при длительном воздействии он переходит в форму выраженного дрожания мускулов, прерываемого сильными качательными движениями каждые несколько минут. Наблюдается тремор пальцев, закрытых век, губ и высунутого языка с частотой порядка 5-8 циклов/сек [5,62]. В работе [62] показана диагностическая значимость изменения скорости проведения нервного импульса по локтевому нерву методом стимуляционной миографии при обследовании рабочих, подвергшихся хроническому воздействию ртути. Уменьшение скорости проведения импульса по нерву коррелировало с повышением содержания ртути в моче.

У пациентов с хронической ртутной интоксикацией чаще отмечаются радикулиты, невриты и невралгии, развивается синдром вегетативной дисфункции, который выражается в лабильности пульса, склонности к тахикардии, повышенной потливости, извращении глазо--кардиального рефлекса, красном разлитом дермографизме. Такие пациенты предъявляют жалобы на колющие боли в сердце, печени, в области желудка и кишечника [I].

Способность органических соединений ртути накапливаться в зрительных буграх головного мозга приводит к развитию изменений в органах зрения - происходит сужение полей зрения (туннельное зрение) вплоть до развития слепоты. Данные о повышенном содержании ртути в щитовидной железе подтверждаются повышенным поглощением радиоактивного йода этой железой у лиц, контактирующих с ртутью [25]. Дисфункция щитовидной железы характерна для лиц молодого возраста [I].

Поражения почек при ртутных отравлениях редки. При поражениях неорганическими соединениями ртути регистрируется появление

белка в моче, при острых отравлениях большими дозами развивается острая почечная недостаточность.

Особое значение при оценке токсического воздействия соединений ртути на организм человека имеет характер их воздействия в пренатальный период. Так, по данным работы [63] хлорид метилртути в концентрациях, не представляющих опасности для взрослых животных, вызывал тяжелые нейрологические изменения у новорожденных, проникая через плацентарный барьер. В этих случаях наблюдалось значительное повышение резорбций и мертворожденности. У живых новорожденных отмечалось отставание в росте, в развитии волосяного покрова, в поведенческих реакциях.

Ряд наблюдений [64,65] при вспышках отравлений в различных частях земного шара показал, что в пренатальный период человек более чувствителен к токсическому действию ртути, чем во взрослом состоянии, но количественной разницы в степени чувствительности не установлено.

Среди групп населения, подверженных воздействию повышенных доз ртути (ртутные производства, районы с повышенным содержанием ртути в зоне ртутных комбинатов) отмечается повышение общей заболеваемости. Так, на 100 рабочих, связанных с ртутным производством, в год приходилось 147,8 случаев временной нетрудоспособности (1285,9 дней), в контрольной группе 91,1 случая (702,2 дня). Основными причинами утраты работоспособности были острые респираторные заболевания и расстройства нервной системы [66]. По данным работы [67] среди населения, проживающего в радиусе 5 км от ртутного комбината, наблюдался достоверно повышенный уровень заболеваемости болезнями эндокринной, нервной, пищеварительной систем, органов чувств и мочеполовых органов, отмечена более высокая общая заболеваемость среди детского населения, что, по мнению авторов, свидетельствует о снижении реактивности.

В целом клиническая картина при хронической интоксикации ртутью носит полисиндромальный и в достаточной степени неспецифический характер. На первое место выходят симптомы, связанные с поражением центральной нервной системы, в ряде случаев наблюдаются поражения почек, щитовидной железы, органов желудочно-кишечного тракта.

Клинический диагноз меркуриализма основывается на совокуп-

ности и динамике приведенных выше синдромов и симптомов, дополненных исследованием содержания ртути и её соединений в биоиндикаторных средах организма человека и оценкой интенсивности влияния ртути на организм в конкретных экологических и социально-производственных условиях.

5.4. Уровни воздействия и случаи ртутных интоксикаций в реальных экологических системах

Метил- и этилртутные соединения были причиной нескольких серьезных отравлений населения. Так, в Японии, [64] в 60^{е} годы отравления были вызваны промышленным сбросом метиловых и других соединений ртути в залив Минамата и р.Агано, что привело к накоплению метилртути в промысловой рыбе. Средний уровень содержания ртути в рыбе в этот период был равен II мг/кг сырой массы. К 1971 г. число случаев отравлений в Минамата достигло 269, из которых 55 оказались летальными, к 1974 г. было выявлено уже более 700 случаев метилртутных отравлений [5,68].

В 23 случаях пренатального воздействия метилртути у детей обнаруживались выраженные церебральные растройства (параличи и задержка умственного развития), в то время как их матери имели слабые признаки или совсем не имели признаков отравления [64].

Самая большая вспышка отравлений была зарегистрирована в Ираке в 1971-72 г., когда было госпитализировано до 6000 пострадавших, летальные исходы - у 500 из них [65]. Отравления были вызваны потреблением в пищу хлеба, выпеченного из зерна, обработанного ртутьсодержащим фунгицидом. Среднее содержание метилртути в пшенице составило в среднем 7.9 мг/кг, средний период потребления составлял 43-68 дней. В работе [65] рассчитано среднее количество метилртути, поглощаемое в данной ситуации людьми, используя вышеприведенные экспотенциальные уравнения. Период полувыведения был принят равным 70 дням. Анализировались следующие признаки и симптомы: парастезия, атаксия, изменения зрения, дизартрия, нарушения слуха и смерть. Было отмечено, что существует фоновая частота появления этих признаков и симптомов, не связанная с уровнями ртути, и что эта частота возрастает в зависимости от поглощения её в высоких дозах. На основании кривой доза-эффект было

установлено, что появление симптомов наблюдается при нагрузке 25 мг ртути/сутки или в дозе 0,5 мг/кг массы. Были также проведены исследования содержания ртути в волосах [69]. Проявления ртутной интоксикации разделены на три группы по тяжести её течения:

I группа - слабые признаки отравления, больных беспокоили нарушения чувствительности в конечностях, легкий тремор и слабовыраженная атаксия,

2 группа - средняя интоксикация. Жалобы на нарушения слуха, частичные параличи, сужения полей зрения (туннельное зрение),

3 группа - тяжелые отравления, У лиц этой группы наблюдались параличи, потеря зрения, слуха, речи и кома. В группе, не имеющей признаков и симптомов, связанных с отравлением ртутью, содержание её в волосах было на уровне I-300 мг/кг, в группе со слабыми признаками - на уровне 200-600 мг/кг, с тяжелыми на уровне 400-I600 мг/кг. В целом показано, что при уровне I20 мг/кг в волосах уже можно ожидать появление слабых степеней поражения.

Исследований населения в Японии и Ираке позволили идентифицировать случаи отравления метилртутью. Для наиболее чувствительных лиц в этих популяциях симптомы отравления появляются при уровнях ртути в крови 20-40 мкг/I00 мл и в волосах 50-60 мг/кг. Минимальной токсической дозой для метилртути при длительном ежедневном потреблении является доза 3-7 мкг/кг массы. При этом содержание общей ртути в индикаторных средах будет равно: кровь 20-50 мкг/I00 мл, волосы 50-I25 мкг/кг [5].

Достаточно большое число работ посвящено выяснению значения в возможной интоксикации ртутью алиментарного пути поступления этого элемента и его соединений в организм. Наиболее частым источником поступления ртути в организм служит морская и речная рыбы. Показано, что в волосах людей, употреблявших рыбу более I раза в неделю, отмечено содержание ртути равное 0.74 мг/кг, реже двух раз в месяц - 0,53 мг/кг, а в группе,употреблявщих морскую рыбу редко,этот показатель был равен 0,48 мг/кг [7I,72].

Найдена также тесная линейная корреляция между употреблением рыбы и содержанием ртути в крови [73].

Показано, что при потреблении метилртути в дозе I200мкг/день появление признаков отравления возможно у 8% населения, питающе-

гося рыбой, при 150 мкг/день - у 5%, 100 мкг/день - у 2% [10].

Объединенный комитет экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам (1972) установил ориентировочные значения переносимого человеком еженедельного поглощения общей ртути на уровне 0,3 мг, из которых метилртуть не должна превышать 0,2 мг (выраженная как ртуть). Эти величины в пересчете на 1 кг массы тела эквивалентны соответственно 5 мкг и 3,3 мкг.

5.5. Лечение ртутных отравлений, профилактика

Этио-патогенетическое специфическое лечение ртутных отравлений включает прежде всего применение различных антидотов, которые уменьшают количество ртути в тканях - мишенях, образуя неактивные комплексы с ртутью либо усиливая её удаление из тканей. Антидот должен иметь высокое сродство к ртути, так, чтобы в нетоксических дозах извлекать ртуть из связывающих её тканей и быстро выделяться из организма. Антидоты особенно эффективны при применении их до или сразу после интоксикации ртутью. При развитии необратимых изменений в органах и тканях применение антидотов малоэффективно.

Один из первых антидотов (2,3 - димеркаптопропанол, Британский антилюизит - БАЛ) характеризуется высоким сродством к ионам ртути, эффективен при отравлениях неорганическими солями ртути или ртутьсодержащими диуретиками. При отравлении алкилртутью БАЛ противопоказан, т.к. он увеличивает уровень ртути в мозге [5].

Широко применяется при меркуриализме и такой препарат как унитиол (2,3-димеркапропансульфонат). Он эффективен в отношении мобилизации ртути (повышает содержание ртути в моче в несколько раз). Применение его в виде таблеток делает возможным широкое амбулаторное использование этого препарата по 5 дней с перерывом 3-4 дня. Циклическое применение унитиола обусловлено тем, что после первых 2-3 дней перорального применения или первых инъекций его наблюдается значительное выведение ртути из организма. Рекомендуется также применять унитиол в виде ингаляций [60]. Эффективность унитиола повышается при сочетании с тавегилом и витамином B_6 ввиде 2,5% р-ра в/м (10 иньекций). В последние годы был синтезирован новый антидот - сукцимер (мезо-димеркаптоянтарная кислота). Сукцимер менее токсичен, чем унитиол, эффективен при

пероральном и параэнтеральном введении. Назначают его внутрь по 0,5 мг 3 раза в день в течение 5 дней. Он не даёт побочных явлений и не оказывает существенного влияния на выведение из организма микроэлементов. Однако сукцимер все же уступает унитиолу в способности элиминации ртути из депо и повышает её выделение через почки. Сукцимер даёт выраженный эффект у лиц с хроническими долготекущими формами меркуриализма, вероятно, за счет воздействия и связывания ртути из металлорганических её соединений в тканях и может включаться в комплекс не только лечебных, но и профилактических мероприятий при угрозе ртутной интоксикации.

Неплохо зарекомендовали себя как противортутные антидоты пенициламины [65], оправдано применение ЭДТА. Показана эффективность фенобарбитала как препарата, который увеличивает экскрецию ртути с желчью, что особенно важно при отравлениях органическими соединениями ртути [74]. По данным [65] полистироловые смолы, содержащие фиксированную сульфгидрильную группу, увеличивали экскрецию ртути через кишечник.

Целым рядом работ показано уменьшение токсического влияния ртути на организм животных при одновременном введении хлорида ртути и соединений селена [75-77]. Однако уровень селена не влиял на токсичность метилртути [78,79].

Для увеличения элиминации ртути из организма одновременно с применением антидотов рекомендуется проведение физиопроцедур, например, диатермии на область печени и почек. Хороший лечебный эффект наблюдают при использовании сероводородных ванн, которые назначают в течение 10-12 дней. Симптоматическая терапия направлена на коррегированное нарушение функций ЦНС. С этой целью применяется амид нипоевой кислоты (липамид) по 0,05 гр 3 раза в день внутрь в течение 20 дней. Часто назначают внутривенное введение 40% р-ра глюкозы с 5% р-ром аскорбиновой кислоты, 0,5% р-р витамина B_I и 2,5% р-р витамина B_6.

При выраженном неврастеническом синдроме применяются бромиды, настойка пустырника, ландыша, корня пиона (по 20-30 капель 3 раза в день), в тяжелых случаях назначают небольшие дозы транквилизаторов (тазепам, элениум, седуксен) и фенобарбитал. Для нормализации возбудимости нервной системы и стимулирования обменных процессов целесообразно в лечебный комплекс включить гидро-

терапию - хвойные и морские ванны, которые рекомендуют принимать через день, на курс I2-I4 ванн.

При появлении гингивитов и стоматитов назначают полоскание ротовой полости слабыми растворами танина, калия перманганата, смазывание десен вяжущими средствами.

При лечении хронического меркурианизма широко используется терапия, включающая нормализацию режима труда, отдыха, диетическое питание.

Для хронической ртутной интоксикации характерно наличие отдаленных последствий, особенно со стороны нервной системы [80], поэтому вопросы психологической реабилитации имеют важное значение.

В целом можно отметить необратимость изменений, прежде всего в ЦНС, связанную со стойкими морфологическими изменениями в некоторых отделах зрительных бугров и мозжечка в результате длительного воздействия ртутью. Для медицинской реабилитации показано диспансерное наблюдение, санаторно-курортное лечение (Пятигорск, Мацеста и др.), повторные курсы терапии.

При организации исследований влияния соединений ртути на организм человека

I. Необходимо обеспечить всестороннее комплексное медико-биологическое исследование данной популяции с целью выявления фонового уровня частоты симптомов и синдромов, связанных с воздействием ртути на организм человека.
2. Необходимо произвести оценку возможного процента людей в данной популяции, обладающих повышенной чувствительностью к воздействию изучаемого фактора среды в силу определенных морфо--функциональных особенностей (конституция, этнические, психофункциональные особенности и т.д.).
3. Необходимо помнить, что раннее воздействие соединений ртути на популяцию наиболее существенно отражается на беременных женщинах (осложнение беременности и родов), новорожденных детях (врожденное уродство, отставание психо-функционального развития), а также на лицах, подверженных повышенному воздействию соединений ртути в связи с особенностями работы, питания и образа жизни

4. Необходимо провести всестороннюю оценку социально-гигиенических особенностей жизни данной популяции (производственной занятости, характера труда, бытовой культуры населения, питания, отдыха, ведения домашнего хозяйства и т.д.)
5. Необходимо изучить факторы, способствующие снижению уровня воздействия соединений ртути на организм человека (питание, профилактические мероприятия санитарно-гигиенического плана, медицинские и рекреационные меры).

Приложение I

Предельно допустимые и нормативные концентрации ртути во внешней среде в индикаторных средах и организме человека

№№ п/п	Вид соединения ртути и место нахождения	Концентрация	Источник
I.	Металлическая ртуть в воде ПДК	0,005 мг/л	8I
2.	Дизтилртуть в воде ПДК	0,000I мг/л	-"-
3.	Неорганическая ртуть в воздухе ПДК	0,05 мг/м^3	5
4.	Лед Гренландии до I900 г.	6 нг/кг	82
5.	Вода незагрязненных источников	до 200 нг/л	83
6.	Вода источников около залежей ртутных руд	до 80 мкг/л	-"-
7.	В заливе Минамата в период массовых отравлений	до 500 нг/л	82
8.	Среднее содержание ртути в атмосфере	20 нг/м^3	5
9.	Пищевые продукты, кроме рыбы	до 60 мкг/л	7,8
I0.	В рыбе незагрязненных водоемов	до 200 мкг/кг, в крупных хищниках до 5000 мкг/кг	8,I0
II.	Рыба в заливе Минамата	II мг/кг	68
I2.	Появление первых симптомов отравления метилртутью в Минамата и Ираке при содержании ртути:		
	а) в крови	20-40 мкг/I00 мг	84
	б) в волосах	50-60 мг/кг	
I3.	Необходим диспансерный учет при содержании ртути в моче	более 50 мкг/л	85

Приложение 2

Уровни безопасного и опасного потребления ртути с продуктами питания

№№ п/п	Вид продукта и характер воздействия	Содержание ртути	Источник
I.	Из общей диеты, поглощение общей ртути	не более 0,3 мг в неделю	5
2.	Длительное ежедневное потребление опасно при уровне	3-7 мкг/кг массы в сутки	5
3.	Hg - токсическая доза,% поражения населения	5 мкг/кг массы в сутки 5 %	5
4.	При длительном потреблении ртути с рыбой возможна интоксикация населения в %	I200 мкг/день - до 8% I50 мкг/день - до 5% I00 мкг/день - до 2%	I0

ЛИТЕРАТУРА

1. Трахтенберг И.М. Хроническое воздействие ртути на организм (современные аспекты меркуриализма и его профилактики). - Киев: Здоровье, 1969. - С. 17, 392.

2. Рамаццини Б. О болезнях ремесленников. - М.: Медгиз, 1961. - 256 с.

3. Stock A.Z. // Angew. Chem. - 1926. - Vol. 39. - P. 461.

4. Stock A.Z. // Biochem. Z. - 1929. - B. 216, H. 1 - 6. - S. 245 - 248.

5. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Ч. I. Ртуть: Совместное создание ВОЗ и Программы ООН по окружающей среде. - М.: Медицина, 1979. - С. 149.

6. Wershaw R.L. // US Geological survey. - Washington, DS, US Goverment Printing Office, 1970. - Professional paper N. &713.

7. Smart N.A. // Residue Rev. - 1968. - Vol. 23. - P. 1 - 12.

8. Klein D.H. Some estimates of nature levels of mercury in the environment // Environmental Mercury Contamination. - Michigan: Ann Arbor Science Publishers Ins. Ann Arbor, 1972. - P. 25 - 29.

9. Konrad J.G. Mercury contents of bottom sediments from Wisconsin vivers and lakes // Environmental Mercury Contamination. - Michigan: Ann. Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, 1972. - P. 52 - 58.

10. Inskip M.J., Piotrowski J.K. // J. Appl. Toxicol. - 1985. - Vol. 5, N 3. - P. 113 - 133.

11. Airey D. // Sci. Total Environ. - 1983. - Vol. 31, N 2. - P. 157 - 180.

12. Forhammar M. et al. // Varfoda. - 1983. - Vol. 36, N 1. - P. 2 - 13.

13. Sherlock G., Hislop J. et al. // Hum. Toxicol. - 1984. - Vol. 3, N 2. - P. 117 - 131.

14. Riganti V., Brandone A. // Rass. chim. - 1984. - Vol. 36, N 1. - P. 2 - 13.

15. Fathi M. // Fresenius'Z,annal. Chem. - 1983. - Vol. 316, N 6. - P. 584 - 593.

16. Friberg L., Vostal J. // Mercury in the environment - a toxicological and epidemiological appraisal. - Chemical Rubber Co, Eleveland, 1972. - P. 7.

17. Airey D. // Environ. Health Perspect. - 1983. - Vol. 52. - P. 303 - 316.

18. Smith J.C. et al. // Fed. Proc. - 1971. - Vol. 30. - P. 221.

19. Abery B. et al. // Arch. environ. Health. - 1969. - Vol. 19. - P. 478.

20. Miettinen J.K. // Mercury, mercurials and mercaptans. - Springfield, 1973. - P. 233.

21. Omata S. et al. // Toxicol. appl. Pharmacol. - 1980. Vol. 56. - P. 207 - 215.

22. Ткешелашвили Л.К. и др. // Радиоизотопные исследования. - Т. 2. - Тбилиси, 1975. - С. 25 - 31.

23. Mehra M., Choi B.N. // Exp. molec. Path. - 1981. - Vol. 35. - P. 435 - 447.

24. Clarkson T.W. et al. // Arch. environ. Health. - 1972 - Vol. 26. - P. 173.

25. Kosta L. et al. // Resent advances in the assessment of the health effect of pollution. - Paris, 1975. - P. 245.

26. AC-Shahristani H., Shihab K.M. // Arch. Environ. Health. - 1974. - Vol. 28. - P. 342 - 344.

27. Langley D.G. // J. Water Pollut. Contr. Fed. - 1973. Vol. 45. - P. 44 - 51.

28. Bakir F. et al. // Science. - 1973. - Vol. 181. - P. 236 - 241.

29. Peters R.A. Biochemical Lesions and Lethal Synthesis - New-York, Macmillan, 1963. - 321 p.

30. Stara H., Drahota Z. // Physiol. Biochem. - 1978. - Vol. 27. - P. 193 - 198.

31. Скулачев В.П. и др. // Вопросы медицинской химии. - 1966. - № 4. - С. 438 - 442.

32. Тюленева Г.В., Петрунь Н.М. // Фармакология и токсикология. - Киев, 1975. - Вып. 10. - С. 167 - 168.

33. Давлетов Э.Г. // Сборник научных трудов Башкирского медицинского института. - 1966. - Т. 23, вып. 1. - С. 32 - 34.

34. Obrig T.G. // Res. Commun. chem. pathol. and pharmacol. - 1983. - Vol. 42, N 1. - P. 165 - 168.

35. Sarafian T.A. et al. // Neuropathol. and Appl. Neurodiol. - 1984. - Vol. 10, N 2. - P. 75 - 100.

36. Nakazawa N. et al. // Biochem. Pharmacol. - 1975. - Vol. 24. - P. 489 - 493.

37. Inamato H. et al. // Lab. Invest. - 1976. - Vol. 34. - P. 489 - 494.

38. Fukino Hideki et al. // Toxicol. Appl. Pharmacol. - 1984. - Vol. 13. - P. 395 - 401.

39. Cantoni Orazio, Christie Nelwyn T. et al. // Mol. Pharmacol. - 1984. - Vol. 26, N 2. - P. 360 - 368.

40. Трахтенберг И.М., Иванова Л.А. // Гигиена и санитария. - 1984. - № 5. - С. 59 - 62.

41. Passow H. et al. // Pharmacol. Rev. - 1961. - Vol. 13. - P. 185.

42. Гончарук Г.А. // Гигиена и санитария. - 1971. - № 7. - С. 32 - 35.

43. Игнатьев В.М. // Гигиена и санитария. - 1980. - № 6. - С. 24 - 29.

44. Саноцкий М.В. и др. // Токсикология новых химических промышленных веществ. - Л., 1967. - Вып. 9. - С. 71.

45. Гринь Н.В. и др. // Гигиена и санитария. - 1981. - № 10. - С. 88 - 90.

46. Baraviski B. // Pracov. Lek. - 1977. - Vol. 29. - P. 144 - 153.

47. Lagiell G., Lin T.S. // Mutal. Res. - 1973. - Vol. 17. - P. 93.

48. Grant C.A. // Mercury, mercurials and mercaptans. - Sprigfields, 1973. - P. 294.

49. Moller-Madsen B., Danscher G. // Environ. Res. - 1986. - Vol. 41, N 1. - P. 29 - 43.

50. Klein R. et al. // Arch. Pathol. - 1972. - Vol. 93. - P. 408.

51. Gunsalus R., Erich D., Romesser J. // Microbial Production and utilisation of gases. - Göttingen, 1975. - P. 191.

52. Horing H. et al. // Nahrung. - 1986. - Vol. 30, N 7. - P. 713 - 721.

53. Bernat W.O., Nechay B.R. // Fed. Proc. - 1983. - Vol. 42, N 13. - P. 2955 - 2956.

54. Cavanagh J.B., Chen F.C.K. // Acta Neuropathol. - 1971. - Vol. 19. - P. 216.

55. Chang L.W., Hortman H.A. // Acta Neuropathol. - 1972. - Vol. 21. - P. 179.

56. Burbacher T.M. et al. // Dev. Psychol. - 1986. - Vol. 22, N 6. - P. 771 - 776.

57. Diborahe R. // Reprod. and Dev. Toxicity Metals. Proc. Joint Meet, Rochester N.Y., 24 - 27 May 1982. - New-York, London, 1983. - P. 517 - 539.

58. Marlowe M. et al. // Aggress. Behav. - 1985. - Vol. 11. - P. 41 - 48.

59. Hanson Marilee A. et al. // Nutr. Res. - 1985. - suppl N 1. - P. 608 - 611.

60. Левин А.И., Артамонова А.И. Лечение професионыльных заболеваний. - М.: Медицина, 1984. - С. 192.

61. Damblují S. et al. // Wold Health Organization Conference on intoxication due to Alkil mercury Treated Seed, Baghdad, 9 - 13 November. - Geneva, 1971. - P. 11. - (Suppl to Bull. Wold Health Organ., Vol. 53).

62. Garg D. et al. // Organ Direct Toxicity chem. indeces and Mech, Proc. symp., 4 - 7 March, 1981. - Oxford, 1981. - P. 227 - 233.

63. Turileazzi P.G. et al. // Heavy metals environ., Int. Conf., Athens, sept., 1985. - Vol. 1. - Edinburgh, 1985. - P. 691 - 693.

64. Harada Y. // Minamata Disease. - Kumamoto University, 1968. - P. 93.

65. Bakir F. et al. // Science. - 1973. - Vol. 181. - P. 230.

66. Набиев Т.И. // Актуальные вопросы гигиены труда и профпатологии промышленности Азербайджана. - 1984. - С. 26 - 31

67. Ермаченко А.Б., Шоэтуга В.И. // Гигиена населенных мест. - 1985. - Вып. 24. - С. 17 - 19.

68. Tsubaki T. // Spesial Symposium on Mercury in Man's environment, Ottawa, 15 - 16 Feb. - Ottawa, 1971. - P. 131.

69. Shahristani H., Shihab K. // Arch. environ. Health. - 1974. - Vol. 28. - P. 342.

70. Piscator M. et al. // Nutr. Res. - 1985. - Suppl. N 1. - P. 575 - 579.

71. Forhammar M. et al. // Varfoda. - 1984. - Vol. 36, N 1. - P. 2 - 13.

72. McKeown-Eyssen Gail E., Ruedy J. // Amer. J. Epidemiol. - 1983. - Vol. 118, N 4. - P. 464 - 469.

73. Sherlock J., Hislop J. et al. // Hum. Toxicol. - 1984. - N 2. - P. 117 - 131.

74. Magos L. et al. // Toxicol. appl. Pharmacol. - 1974. - Vol. 28. - P. 367.

75. Naganuma A. et al. // Ecotoxicol. and Environ. Safety. - 1984. - Vol. 59, N 6. - P. 572 - 580.

76. Chmicenika J. et al. // Arch. Toxicol. - 1986. - Vol. 59, N 1. - P. 16 - 20.

77. Nagamura A et al. // Ind. Health. - 1984. - Vol. 22, N 2. - P. 91 - 96.

78. Fair F.N. et al. // J. Toxicol. and Environ. Health. - 1986. - Vol. 19, N 2. - P. 219 - 233.

79. Mochizuki Y. et al. // Toxicol. Lett. - 1984. - Vol. 22, N 1. - P. 47 - 51.

80. Думкин В.Н. // Современные методы диагностики, лечения и профилактики проф. заболеваний. - М., 1983. - С. 93 - 96.

81. Нормы в СССР (Охрана окружающей среды): Справочник. - Л.: Судостроение, 1978. - С. 204.

82. Weissetal H.V. // Science. - 1971. - Vol. 174. - P. 692.

83. Wershaw R.L. // US Geological Servey, Mercury in the environ. - Washington, US Govement Printing office. - Professional paper N°713.

84. Shahristani H., Shihab K. // Arch. environ Health. - 1974. - Vol. 28. - P. 542.

85. Алекперов И.И. и др. // Азербайджанский медицинский журнал. - 1983. - № 9. - С. 7 - 10.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Acta bot. croat. - Acta botanica croatica
Acta Fytotechn. - Acta Fytotechnica
Acta Neuropathol. - Acta Neuropathologica
Acta oecol. - Oecol. appl. - Acta Oecologica - Oecologia Applicata
Acta vet. Scand. - Acta veterinaria Scandinavica
Aggress. Behav. - Aggressive Behavior
Agr. and Biol. Che. - Agricultural and Biological Chemistry
Allg. Forst. - Allgemeine Forstzeitschrift
Amer. J. Epidemiol. - The American Journal of Epidemiology
Angew. Che. - Angewandte Chemie mit Beiheften
Ann. bot. fenn. - Annales botanica fennici
Ann. Zool. Fenn. - Annales Zoological fennici
Aquat. Toxicol. - Aquatic Toxicology
Arch. Environ. Contam. and Toxicol. - Archives of Environmental Contamination and Toxicology
Arch. Environ. Health - Archives of Environmental Health
Arch. Hydrobiol. - Archiv für Hydrobiologie
Arch. Industr. health - Archives of Industrial Health
Arch. Pathol. - Archives of Pathology
Arch. Toxicol. - Archives of Toxicology
Arq. cienc. mar. - Arquivos de ciencias do mar
Austral. J. Agric. Research - Australian Journal of Agricultural Research
Austral. J. Mar. and Fresh Water Res. - Australian Journal of Marine and Fresh Water Research
Austral. Wildlife Res. - Australian wildlife Research
Biochem. Pharmacol. - Biochemical Pharmacology
Biochem. Z. - Biochemische Zeitschrift
Bot. Mar. - Botanica marina
Bull. Environ. Contam. and Toxicol. - Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology
Bull. Tokai Regional Fish. Res. laborat. - Bulletin of Tokai Regional Fisheries Research Laboratory
Can. Field-Nat. - Canadian Field-Naturalist

Can. J. Compar. Med. - Canadian Journal of Comparative Medicine

Can. J. Fish. and Aquat. Sci. - Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences

Canad J. Soil Sci. - Canadian Journal of Soil Science

Can. J. Zool. - Canadian Journal of Zoology

Canad. Mining Met. Bull. - Canadian Mining and Metallurgical Bulletin

Commun. Soil Sci. and Plant Anal. - Communications in Soil Science and Plant Analysis

Compost. Sci. - Compost Science

Compost Sci. Land Utiliz. - Compost Science/Land Utilization

Curr. Sci (India) - Current Science

Dev. Psychol. - Developmental Psychology

Ecotoxicol. and Environ. Safety - Ecotoxicology and Environmental Safety

Egypt. J. Microbiol. - Egyptian Journal of microbiology

Environ. Conserv. - Environmental Conservation

Environ. Int. - Environmental International

Environ. Health Perspect. - Environmental Health Perspectives

Environ. Monit. and Assessment - Environmental Monitoring and Assessment

Environ. Pollut. - Environmental Pollution

Environ. Res. - Environmental research

Environ. Sci. and Technol. - Environmental Science and Technology

Environ. Technol. Lett. - Environmental Technological Letters

Estuarine, Coast. and Shelf Sci. - Estuarine, Coastal and Shelf Science

Exp. molec. Path. - Experimental and molecular Pathology

Fed. Proc. - Federation Proceedings

Fresenius' Z. and Chem. - Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie

Freshwater. Biol. - Freshwater Biology

Geochem. Cosmochim. Acta - Geochimica et Cosmochimica Acta

Hum. Toxicol. - Human Toxicology

Ind. Health - Industrial Health

Int. J. Environ. Stud. - The International Journal of Environmental Studies
J. Appl. Toxicol. - Journal of Applied Toxicology
J. Environ. Quality - Journal of Environmental Quality
J. Fac. Sci., Univ. Tokyo - Journal of the Faculty of Science, University of Tokyo
J. Fish Res. Board of Can. - Journal of the Fishenes Research Board of Canada
J. Great Lakes Res. - Journal of Great Lakes Research
J. Indian Bot. Soc. - Journal of the Indian Botanical Society
J. Ornithol. - Journal für Ornitologie
J. Sci. Technol. - Journal of Science Technology
J. Toxicol. and Environ. Health - Journal of toxicology and environmental health
J. Water Pollut. Control Fed. - Journal of the Water Pollution Control Federation
J. Wildl. Dis. - Journal og the Wildlife Deceases
J. Wild. Manage - The Journal of Wildlife Management
J. Zool. - Journal of Zoology
Lab. Invest. - Laboratory Investigation
Mar. Biol. - Marine Biology
Mar. Environ. Res. - Marine Environmental Research
Mar. Pollut. Bull. - Marine Pollution Bulletin
Med. J. Austral. - Medical Journal of Australia
Mol. Pharmacol. - Molecular Pharmacology
Mutat. Res. - Mutation Research
Neuropathol. and Appl. Neurobiol. - Neuropathology and Applied Neurobiology
Nutr. Res. - Nutrition Research
Pesticides Minit. Z. - Pesticides Monitoring Journal
Pharmacol. Rev. - Pharmacological Reviews
Physiol. Biochem. - Physiology and Biochemistry
Physiol. plantarum - Physiologia Plantarum
Pracov. Lek. - Pracovni Lekarstvi
Proc. Indian Acad. Sci. Plant. Sci. - Proceedings of the Indian Academy of Sciences: Plant Sciences
Progr. annal. Chem. - Progress in Analytical Chemistry
Rass. Chim. - Rassepna chimica pubblicata il notiziano della

unione nazionale chimici italiani

Res. Commun. Chem. pathol. and pharmacol. - Research Communication in Chemical Pathology and Pharmacology

Residue Revs. - Residue Reviews

Rev. Bras. Bot. - Revista Brasileira de Botanica

Schriftenr. Ver. Wasser, Boden und Lufthug. - Schriftenreihe des Vereins für Wasser, Boden und Lufthugiene

Sci. Total.Environ. - Science of the Total Environment

Soil Biol. and Biochem. - Soil Biology and Biochemistry

Soil Sci. - Soil Science

Soil Sci. Soc. Am. J. - Soil Science Society of America Journal

Soil Sci. Soc. Amer. Proc. - Soil Science Society of America Proceedings

Toxicol. Appl. Pharmacol. - Toxicology and Applied Pharmacology

Toxicol. Lett. - Toxicology Letters

Trans. Nartheast. Sect. Wildl. Soc. - Transactions of Narthe-asten Section of Wildlife Society

Vet. Human Toxicol. - Veterinary and Human Toxicology

Water, Air and Soil Pollut. - Water, Air and Soil Pollution

Water Res. - Water Research

Weed Sci. - Weed Science

Z. Pflanzenerhähr. und Boden-Kunde - Zeitschrift für Pflanzenerhahrung und Baden-Kunde

Биол. внутр. вод - Биология внутренних вод

Вестн. АН БССР - Вестник Академии наук БССР

Вопр. эксперимент. зоологии - Вопросы экспериментальной зоологии

Гидробиол. ж. - Гидробиологический журнал

Докл. АН СССР - Доклады Академии наук СССР

Изв. ТСХА - Известия Тимирязевской сельскохозяйственной Академии

Науч. докл. высш. школы. Биол. науки - Научные доклады высшей школы. Биологические науки

Тр. АН ЛитССР - Труды Академии наук Литовской ССР

Тр. Всес. НИИ морск. рыб. хоз-ва и океанографии - Труды Всесо-

южного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии

Тр. ИЭМ - Труды Института экспериментальной медицины

Уч. записки Пермск. гос. ун-та - Ученые записки Пермского государственного университета

Химия в с/х - Химия в сельском хозяйстве

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Дарянин Валерий Юрьевич, младший научный сотрудник Института клинической и экспериментальной медицины (ИКЭМ) СО АМН СССР, Новосибирск.

Ильин Виктор Борисович, доктор биологических наук, заведующий лабораторией Института почвоведения и агрохимии СО АН СССР, Новосибирск.

Казначеев Сергей Влаильевич, доктор медицинских наук, заведующий лабораторией ИКЭМ СО АМН СССР, Новосибирск.

Лапытько Елена Ивановна, стажер Биологического института (БИ) СО АН СССР, Новосибирск.

Леонова Галина Александровна, аспирант Института геохимии им. А.П.Виноградова СО АН СССР, Иркутск.

Литвинов Юрий Нарциссович, ст. инженер БИ СО АН СССР, Новосибирск

Ломоносов Игорь Сергеевич, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П.Виноградова СО АН СССР, Иркутск.

Мошкин Михаил Павлович, кандидат биологических наук, заместитель директора БИ СО АН СССР, Новосибирск

Новиков Евгений Анатольевич, младший научный сотрудник БИ СО АН СССР, Новосибирск.

Сафонова Татьяна Андреевна, кандидат биологических наук, и.о.заведующего лабораторией Центрального Сибирского ботанического сада СО АН СССР, Новосибирск.

Сухачев Владимир Александрович, кандидат биологических наук, заведующий кабинетом БИ СО АН СССР, Новосибирск.

Торопов Константин Витальевич, инженер БИ СО АН СССР, Новосибирск

Фалеев Василий Иванович, кандидат биологических наук, заведующий лабораторией БИ СО АН СССР, Новосибирск.

Шепотько Александр Октябревич, старший инженер Института геохимии им. А.П.Виноградова СО АН СССР, Иркутск.

Юданова Лариса Анатольевна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник ГПНТБ СО АН СССР, Новосибирск.

Ядренкин Андрей Витальевич, младший научный сотрудник БИ СО АН СССР, Новосибирск.

Содержание

ПОВЕДЕНИЕ РТУТИ И ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭКОСИСТЕМАХ

Аналитический обзор

Часть 2. Процессы биоаккумуляции и экотоксикология

Подписано в печать 26.05.89. МН 14553.
Формат 60x84/16. Бумага писчая Ротапринт.
Усл. печ. л. 9,8. Уч.-изд. л. 8,8. Тираж 500 экз.
Заказ № 940. Цена 3 р. 30 коп

Отпечатано в типографии ГПНТБ СО АН СССР.
Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ВОДНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПУБЛИЧНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА

Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах

Аналитический обзор

Часть III. Закономерности миграции и региональные особенности

Новосибирск, 1989

ББК Е 081.4

Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналит. обзор. Ч.3. Закономерности миграции и региональные особенности. Новосибирск. Изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1989. - 204 с.

Аннотация

Три части обзора включают данные отечественной и мировой литературы за последние 20 лет. Освещен комплекс актуальных проблем, связанных с загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами, в первую очередь ртутью. Часть I посвящена проблеме определения уровней содержания тяжелых металлов в элементах окружающей среды. Рассмотрены вопросы отбора проб и пробоподготовки, различные физико-химические методы определения содержания тяжелых металлов, а также сосуществующих форм ртути в природных объектах и, в частности, в биологических объектах. В части 2 обобщены современные представления о принципиальных закономерностях миграции тяжелых металлов в окружающей среде и их токсическом действии на обитателей водных и наземных биоценозов, включая человека. В части 3 в связи с предполагаемым строительством водохранилища на реке Катунь рассматривается изученность геохимической и гидрохимической обстановки данного региона, мировой опыт исследования поведения ртути в создаваемых водохранилищах, современное состояние работ по математическому моделированию поведения тяжелых металлов в пресноводных экосистемах.

Обзор подготовлен к печати

Л.И.Кузубовой О.Л.Лаврик

А.Н.Лебедевой С.А.Сухенко

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последнее время в условиях интенсивного развития производительных сил важное значение приобрели проблемы охраны природы и рационального природопользования. Они вызывают интерес широких кругов общественности и специалистов из различных областей науки. Особое внимание привлекают вопросы оценки экологических последствий создания крупных гидротехнических сооружений, в частности - плотин с водохранилищами. Примером являются приобретшие большую остроту дискуссии на страницах прессы относительно проекта Катунской ГЭС на Алтае.

В заключении Комиссии Сибирского отделения АН СССР по эколого-экономической экспертизе данного проекта и в постановлении Президиума СО АН СССР по этому вопросу от 3 июля 1987 г. была отмечена необходимость исследования вопроса о возможном поведении тяжелых металлов, в первую очередь, ртути, в водохранилищах Катунской и связанной с ней Чемальской ГЭС. В связи с этим в Сибирском отделении АН СССР разработана комплексная программа исследований по изучению загрязнения тяжелыми металлами вод реки Катунь и других водоемов в бассейне Верхней Оби, донных отложений в них, почв ложа водохранилища проектируемой Катунской ГЭС, общего геохимического фона в рассматриваемой горной зоне, а также уровня аккумуляции ртути и её спутников представителями флоры и фауны, прежде всего - гидробионтами. На основе результатов такого исследования и обобщения мирового опыта в этой области предполагалось дать оценку возможного поведения ртути при создании водохранилищ. В этой работе участвовало несколько институтов Сибирского отделения АН СССР с привлечением ряда других организаций.

Публикуемый аналитический обзор является итогом первого этапа работ по указанной комплексной программе. Основной задачей при его подготовке было обобщение отечественного и мирового опыта изучения влияния тяжелых металлов на состояние водных и

наземных экосистем, главным образом - пресноводных, имея в виду и методы химико-аналитических исследований, используемые при этом. В настоящее время интерес в мире к рассматриваемой проблеме весьма велик, число публикаций по ней непрерывно растет, что обусловливает определенное запаздывание в обобщающих работах монографического или обзорного плана. Так, в известной книге Дж.Мура и С.Рамамури "Тяжелые металлы в природных водах", перевод которой на русский язык вышел в 1987 г., отражено состояние проблемы к 1981 г. Поэтому настоящий обзор, в который вошли работы, опубликованные, в основном, за последние 8-10 лет, должен представлять интерес для всех исследователей, занимающихся или интересующихся ролью тяжелых металлов в водных экосистемах. Полнота охвата литературных источников обеспечивалась широким использованием наиболее авторитетных информационных изданий для их выявления, а также оперативным поиском информации по отечественным и зарубежным базам данных.

С самого первого этапа работы тема обзора была сформулирована довольно широко. Это потребовало привлечения большого числа специалистов из самых различных научных областей, что неизбежно должно было наложить определенный отпечаток неоднородности на обзор в целом: в различных областях науки бытуют различные методологические подходы, своя устоявшаяся терминология. Определенные трудности были связаны ещё и с тем, что по многим вопросам литературные данные весьма фрагментарны, а иногда и просто противоречивы.

Каждая глава данного обзора представляет собой освещение какого-либо аспекта проблемы и иногда является самостоятельным обзором работ по этому аспекту. Естественно, что при этом неизбежны определенные повторы: в отдельных главах содержится изложение материала, о котором уже упоминалось в других. Однако это изложение является либо более развернутым, либо освещает проблему под другим углом зрения.

По своей структуре обзор разделен на три части. Первая состоит из четырех глав и посвящена описанию и сопоставлению различных физико-химических методов определения содержания тяжелых металлов - в первую очередь, ртути - в природных объектах. Во второй части (пять глав) представлены современные воззрения на

принципиальные закономерности поведения тяжелых металлов в водных, главным образом, и наземных экосистемах. В ней отражены такие вопросы, как биоаккумуляция, движение по пищевым цепям и экотоксикология. В отдельную главу выделен материал, освещающий проблему воздействия ртути и её соединений на организм человека. Третья часть обзора (шесть глав) более разнопланова по содержанию, чем предыдущие. Значительное место в ней уделено региональным особенностям бассейна рек Катунь и Верхней Оби в свете обсуждаемой широкой проблемы. В других главах отражены современные представления о миграции ртути в водоемах (особо выделена проблема ртутного загрязнения в водохранилищах), а также о таком чрезвычайно важном явлении, как метилирование ртути в водной среде. В заключительной главе содержится описание математических моделей поведения тяжелых металлов в пресноводных экосистемах.

Редакционная коллегия надеется, что настоящий обзор будет полезен для широкого круга исследователей, занимающихся проблемами загрязнения окружающей среды.

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР О.Ф.Васильев

Глава I
ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ, ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ И ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ ФОН БАССЕЙНА РЕКИ КАТУНЬ И ВЕРХНЕЙ ОБИ

I.I. Ртуть и другие тяжелые металлы в главных типах пород бассейна р.Катунь

Н.А.Росляков

Площадь водосбора Катунской ГЭС от створа Чемальской плотины до конца водохранилища (до р.Урсул, левый приток реки Катунь имеет чешуйчато-блоковое строение. С юго-запада она ограничена крупной Сарасинской тектонической зоной, с северо-востока - Кадринской. Обе эти зоны вмещают коренные проявления и месторождения ртути. На юго-западе выше Катунского водохранилища находится мощная Курайская ртутная зона, где выявлены Акташское и Чаган-Узунское промышленные ртутные месторождения и ряд более мелких рудопроявлений. Вся площадь водосбора насыщена шлиховыми ореолами ртути. Почти в каждом отчетливо развитом водотоке как левого так и правого бортов р.Катуни присутствуют участки, содержащие в аллювии до нескольких знаков киновари.

Кроме насыщенности коренных и россыпных источников загрязнения вод ртутью, её поступление в водохранилище возможно и за счет выветривания комплексов пород, развитых на площади водосбо-

---

В данной главе и главе 2 изложены современные представления о гидрогеохимической, гидрологической и гидробиологической обстановке в зоне проектируемого создания водохранилищ Катунской ГЭС. Систематические исследования данного региона до настоящего времени не проводились, поэтому многие вопросы требуют дальнейшего изучения и уточнения. Мировой опыт работы над различными сторонами проблемы загрязнения экосистем тяжелыми металлами (главным образом, ртутью) представлен в последующих главах данного обзора.(Примеч. ред.).

ра бассейна Катунской ГЭС и выше его по течению. Наиболее развитые горные породы (закартированные в масштабе I:200 000), способные оказывать заметное влияние на содержание микроэлементов в водах, здесь представлены следующими разновидностями (в хронологическом порядке от более молодых к древним, без четвертичной системы) -

Девонская система:

- тарболинская свита: порфириты, альбитофиры, туфы, песчаники, конгломераты, алевролиты, сланцы, известняки;
- живетский ярус: пестроцветные песчаники, конгломераты, известняки, сланцы, кварцевые порфиры, альбитофиры, фельзиты, туфы;
- курганская свита: кварцевые порфиры, фельзиты, альбитофиры, порфириты, туфы, конгломераты, песчаники, сланцы;
- онгудайская свита: порфириты, туфы, конгломераты, песчаники, алевролиты, сланцы:
- каракудюрская свита: пестроцветные песчаники, конгломераты, алевролиты, сланцы;

Ордовикская система:

- верхний отдел: сероцветные сланцы, алевролиты, песчаники, известняки;
- средний-верхний отделы: зеленые песчаники, алевролиты, сланцы, конгломераты;
- нижний-средний отделы: сероцветные сланцы, песчаники, конгломераты.

Нерасчлененный кембрий-ордовик:

- горно-алтайская свита, верхняя подсвита: пестроцветные песчаники, алевролиты, сланцы, конгломераты;
- горно-алтайская свита, нижняя подсвита: метаморфизованные глинистые и мергилистые сланцы, алевролиты, песчаники, кремнистые сланцы.

Кембрийская система:

- еландинская свита: известняки, филлитовидные сланцы, алевролиты, песчаники, конгломераты;
- каимская свита, верхняя подсвита: филлитовидные сланцы, алевролиты, песчаники, конгломераты, яшмы, известняки, редко порфириты и их туфы;
- каимская свита, нижняя подсвита: порфириты, туфы, песчаники, филлитовидные сланцы, алевролиты, известняки:

- каянчинская свита: известняки, филлитовидные сланцы, алевролиты, песчаники, конгломераты, редко порфириты, альбитофиры:

Нерасчлененный кембрий-синий:

- манжерокская свита: зеленокаменные порфириты, конгломераты, доломиты, известняки, силицилиты.

Синийский комплекс:

- баратальская свита, верхняя подсвита: сероцветные конгломераты, известняки, филлитовидные сланцы, доломиты, песчаники, конгломераты, порфириты, альбитофиры;

- баратальская свита, нижняя подсвита: сероцветные известняки, редко филлитовидные сланцы, доломитизированные известняки, микрокварциты.

Таким образом, из приведенного выше стратиграфического разреза следует, что на площади водосбора Катунского водохранилища наблюдается переслаивание узкого набора осадочных, вулканогенных и метаморфических пород. Это, главным образом, известняки, песчаники, алевролиты и их метаморфизованные разности, порфириты, туфы и их зеленокаменные производные, кислые эффузивы. Среди интрузивных комплексов резко доминируют верхнедевонско-пермские тоналиты, кварцевые монцониты и гранодиориты, граниты. Значительно реже обнажены малые тела и дайки микродиоритов, диабазов порфиритов и лампрофиров.

Кларковое распределение ртути и некоторых других токсичных элементов в осадочных, метаморфических, вулканогенных и интрузивных породах приведено в табл. I.

Из табл. I /I/ видно, что ртуть наиболее легко накапливается в осадочных породах и глубоководных осадках глинистого состава. По данным А.А.Оболенского /2/ в рассматриваемом регионе тонкослоистые глинисто-карбонатные породы наиболее заражены ртутью и служат хорошим поисковым критерием ртутного оруденения. К глинистым фациям пород тяготеют повышенные кларки меди, цинка, кадмия, сурьмы, мышьяка, молибдена и бария. Стронций более охотно накапливается в карбонатных отложениях. Среди изверженных пород повышенные кларки элементов имеют: свинец, мышьяк - в гранитоидах; медь, кадмий, молибден, стронций - в базальтоидах; цинк - базальтоидах и сиенитах; сурьма - в ультраосновных комплексах; барий - в сиенитах и гранитоидах. Кларк ртути в изверженных породах, карбонатных отложениях и песчаниках варьирует в пределах 0.03-0.09.

Т а б л и ц а I /I/

Данные о содержании ртути и других токсичных элементов в породах разного типа

Наименование пород	Содержание элементов, мг/кг									
	Hg	Pb	Cu	Zn	Cd	Sb	As	Mo	Ba	Sr
Изверженные породы:										
ультраосновные	0,0x	I	II	5I	0,x	I	I,0	0,30	0,40	I,0
базальтовые	0,09	6	87	I05	0,22	0,2	2,0	I,5	330	465
гранитоиды (> Ca)	0,08	I5	30	60	0,I3	0,2	I,9	I,0	420	440
то же но (< Ca)	0,08	I9	I0	39	0,I3	0,2	I,5	I,3	840	I00
сиениты	0,0x	I2	5	I30	0,I3	0,x	I,4	0,6	I600	200
Осадочные породы:										
глины	0,4	2I	45	95	0,50	I,4	I3,0	2,6	580	300
песчаники	0,03	7	x	I6	0,0x	0,x	I,0	0,20	x0	200
карбонатные	0,04	9	4	20	0,04	0,2	I,0	0,40	I0	6I0
Глубоководные осадки:										
известковые	0,0x	0,9	30	35	0,0x	0,I5	I,0	0,03	I90	2000
глинистые	0,x	8	250	I65	0,42	I	I3,0	27,0	2300	I60

Систематических исследований по выявлению уровня содержания ртути и др. токсичных элементов в главных типах пород бассейна Катунских ГЭС не проводилось. По этому вопросу имеются лишь отдельные публикации, а также обилие фондовой информации, обработка которой планируется в ближайшее время. Что касается ртути, то основные черты её распределения в главных типах пород региона можно подметить в таблице 2, заимствованной у А.А.Оболенского /2/. Из этой таблицы следует, что во всех типах осадочных и вулканогенно-осадочных пород ртуть распределяется в общем равномерно. Её частные содержания укладываются в предел 0,0I÷÷0,5 мг/кг, а средние - 0,032÷0,069 мг/кг. Как и следовало ожидать, наиболее высокое среднее содержание ртути свойственно глинисто-известковистым отложениям (каимская свита) особенно обогащенным углистым веществом (кызылташская свита). Повышено среднее содержание ртути и разброс частных его значений в диабазовых порфиритах арыджанской свиты.

В табл. 3, составленной на основе табл.I и 2, приведены кларки концентрации ртути в главных типах пород региона. Под кларком концентрации мы понимаем отношение среднего содержания ртути в исследуемой породе к её кларковому содержанию в аналогичной по составу породе земной коры. Судя по этому показателю, можно полагать, что некоторые породы региона обогащены относительно кларкового уровня ртутью ($K > I$), некоторые - обеднены ею, т.е. имеются как поля рассеяния, так и концентрирования. Такое распределение элементов свойственно рудным провинциям, поэтому поля рассеяния отнюдь не означают стерильное содержание ртути в породах. Они служат указателем на перераспределение вещества и критерием на возможную локализацию в их пределах рудной ртутной минерализации.

В заключение приведем фактический материал о распределении свинца, меди, цинка, бария, стронция и скандия в почвах и почвообразующих породах опорных профилей, опробованных нами вдоль Чуйского тракта (табл. 4). Хотя эти данные носят сугубо ориентировочный характер, они все же позволяют сказать, что в большинстве типов почв наблюдается содержание свинца и бария на порядок выше, чем в почвообразующих породах, и это, видимо, связано с их техногенным загрязнением. Порою почвы обогащены медью,

Таблица 2 /2/

Содержание ртути в осадочных и вулканогенно-осадочных породах Горного Алтая (по А.А.Оболенскому, 1985)

Свита, место отбора проб	Литологический состав	Число проб	Hg, мас.% *
I	2	3	4
Баратальская (венд), р.Баратал	Мраморизованные известняки, силицилиты, кремнистые сланцы	97	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ $3,7 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Арыджанская (венд-нижний кембрий), р.Арыджан	Диабазовые порфириты	34	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ $5,0 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Тыдтуярыкская (нижний кембрий), р.Куяхтанар	Песчаники, алевролиты	I23	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ $3,2 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Каимская (средний кембрий), р.Куюм	Глинистые, филлитовидные сланцы, песчаники, туфы, порфировидные известняки	95	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ $5,2 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Курайская (верхний кембрий--ордовик), р.Балхаш	Песчаники, туфопесчаники, алевролиты, известняки (калькарениты)	III	$5 \cdot 10^{-5} - 0,5 \cdot 10^{-6}$ $4,4 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Горноалтайская (верхний кембрий--ордовик), р.Кучерла	Филлитовидные сланцы, алевролиты, песчаники, известняки	I44	$5 \cdot 10^{-5} - 0,5 \cdot 10^{-6}$ $3,5 \cdot 10^{-6}$ (ср.)

окончание Таблицы 2

I	2	3	4
Талдыдюргунская (средний девон, эйфельский ярус), р.Талды-Дюргун	Туфы, туфолавы, фельзиты, порфириты	89	$5 \cdot 10^{-5}$–$1 \cdot 10^{-6}$ $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Кызылшинская (верхний девон, франский ярус), р.Талды-Дургун	Пестрые сланцы, алевролиты, известняки	27	$1 \cdot 10^{-5}$–$1 \cdot 10^{-6}$ $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ (ср.)
Кызылташская (нижний карбон), р.Кызылташ	Песчаники, углистые сланцы, угли, алевролиты	42	$5 \cdot 10^{-5}$–$1 \cdot 10^{-6}$ $6{,}9 \cdot 10^{-6}$ (ср.)

* Анализы по методу А.А.Саукова – Н.Х.Айдиньян, аналитик Л.В.Гущина (ИГиГ СО АН СССР).

Таблица 3 /I,2/

Кларки концентрации ртути в главных типах пород Горного Алтая

Свита (см.табл. 2)	Содержание, мг/кг		Кларк концентрации (К)
	кларковое (см.табл. I)	среднее (см. табл. 2)	
Баратальская	0,04	0,037	0,93
Арыджанская	0,03	0,050	0,56
Тыдтуярыкская	0,03	0,032	I,07
Каимская *	0,2I5	0,052	0,24
Курайская *	0,035	0,044	I,26
Горноалтайская *	0,2I5	0,035	0,I6
Талдыдюргунская	0,09	0,048	0,53
Кызылшинская	0,40	0,045	0,II
Кызылташская *	0,2I5	0,069	0,32

* кларковое содержание принято среднее по двум наиболее распространенным в свите породам, представляющим основу свиты.

цинком, скандием. Стронций, наоборот, в почвах обычно имеет более низкие содержания, чем в исходном субстрате. Сравнение содержаний меди в почвах и почвообразующих породах, приведенных в настоящем обзоре М.А.Мальгиным, с нашими величинами, показывает их хорошую сходимость. Что касается остальных токсичных элементов, поименованных в табл. 4, то их содержание и в почвах и в почвообразующих породах, как правило, выше кларкового уровня (ср. табл. I и 4 и данные А.П.Виноградова /3/).

Таблица 4

Распределение токсичных элементов в почвах и почвообразующих породах вдоль Чуйского тракта (мг/кг)

(по данным приближенного количественного анализа, аналитик Н.А.Яковлева, ИГиГ СО АН СССР)

Место отбора проб	Материал опробования	Pb	Cu	Zn	Ba	Sr	Sc
I	2	3	4	5	6	7	8
Южнее нефтебазы с.Курай	Каштановые почвы	I0	40	I00	2200	I50	30
	Аллювий	I	50	80	I00	500	н/обн.
Окрестности с.Акташ	Пойменные почвы	I0	30	40	2000	I00	40
	Аллювий	6	60	60	300	300	6
В 85 км севернее с.Акташ	Каштановые почвы	I5	60	200	200	I50	30
	Аллювий	I	I0	60	50	I50	I5
Окрестности Туэктинской нефтебазы	Горные черноземы	I0	20	80	400	I00	6
	Кварц-хлоритовые сланцы	I0	6	30	400	I00	5
Средина Семинского перевала (южная часть)	Горно-лесные почвы	I0	20	80	400	I00	I0
	Кремнистые сланцы	I0	I	80	50	400	I0
с.Усть-Сима	Дерново-подзолистые почвы	I0	50	I50	400	I00	I0
	Аллювий	I0	I0	80	50	I50	I0
Левый берег р.Иши	Черноземные почвы	I0	50	I00	300	I00	5
	Хлоритовые сланцы	I	80	I00	50	I50	20

Примечание: Cd, Sb, As, W – не обнаружены; Mo = I мг/кг во всех пробах.

Литература

1. Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust // Bull. Geol. Soc. of Amer. - 1961. - Vol. 72, N 2. - P. 231 - 240.

2. Оболенский А.А. Генезис месторождений ртутной рудной формации. - Новосибирск: Наука, 1985. - 193 с.

3. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. - 1962. - № 7. - С. 555 - 571.

I.2. Краткая характеристика твердого стока рек бассейна Верхней Оби

О.В.Лавринович, В.В.Селегей

I.2.I. Гидрологическая изученность стока взвешенных наносов в бассейне рек Бии, Катуни, Оби (от слияния Бии и Катуни до г.Камня-на-Оби)*

Основные сведения по режиму стока взвешенных наносов получены по наблюдениям на гидрологической сети ЗапСибгидромета. Помимо ЗапСибгидромета изучением стока взвешенных наносов в бассейнах рек Бии, Катуни, Оби (от слияния Бии и Катуни до г.Камня-на-Оби) занимались проектно-изыскательские организации: Ленгидэп, Гипроникель, Цветметпроект, МО Водоканалпроект, Гидропроект. В 1956-58 гг. экспедицией Государственного гидрологического института проводились гидрологические исследования и наблюдения на реках равнинных районов Алтайского края и прилегающей к ним южной части Новосибирской области.

В таблице I приведен список пунктов наблюдений по которым имеются материалы по стоку взвешенных наносов /I-4/. В графах 3,4,5 таблицы I соответственно приведены площадь водосбора, период наблюдений, ведомственная принадлежность поста. Список составлен в порядке гидрографической схемы, согласно которой в каждом бассейне, после постов на главной реке, расположенных от истока к устью, помещены посты на её притоках в порядке их впадения, также от истока к устью. Для р.Оби, образующейся от слияния рек Бии и Катуни, помещены сначала посты р.Оби, потом посты р.Бии, правой составляющей, а затем р.Катуни, левой составляющей.

---

* Взвешенные наносы играют исключительно важную роль в транспорте ртути и других тяжелых металлов. В связи с этим в данную главу включены материалы, содержащие информацию о гидрологической изученности и характеристиках стока взвешенных наносов рек региона.(Примеч. ред.).

Первые наблюдения за стоком взвешенных наносов начаты с 1931 г. ЗапСибгидрометом на р.Чарыш-с.Турусовское. Более широкое изучение стока наносов относится к пятидесятым годам. За все время с начала наблюдений за стоком взвешенных наносов наблюдения проводились на 68 гидрологических постах, принадлежащих различным ведомствам. В разное время действовало в бассейне р.Катуни 14 постов, в бассейне р.Бии - 5 постов, в бассейне р.Оби (от слияния Бии и Катуни до г.Камня-на-Оби) - 49 постов, с продолжительностью наблюдений от 1 до 45 лет. Изучение стока взвешенных наносов путем отбора единичных проб воды на определение мутности производится на 15 водотоках. Действующая сеть наблюдений за стоком взвешенных наносов рассматриваемой территории на начало 1988 года включает 2 поста р.Бии, и 1 пост на притоке р.Чулышман, 5 постов в бассейне р.Катуни, 14 постов на р.Оби и её бассейне (до г.Камня-на-Оби). Наиболее продолжительный ряд наблюдений за стоком взвешенных наносов на р.Оби у г.Барнаула (45 лет). Число постов с периодом наблюдений до 10 лет составляет 2, от 10 до 20 лет - 5, от 20 до 30 лет - 12, более 30 лет - 3.

Распределение пунктов наблюдений по территории неравномерно. Мало постов в бассейне рек Бии и Катуни.

В таблице 2 приведен список постов, по которым имеются материалы наблюдений за гранулометрическим составом взвешенных, влекомых и донных наносов. Наблюдения за гранулометрическим составом взвешенных наносов начаты с 1942 года, за донными отложениями - с 1951 года. Наибольшее количество проб относится к шестидесятым годам. В целом, за весь период наблюдений пробы для гранулометрического состава взвешенных наносов отбирались в 25 пунктах, влекомых наносов - в 5 пунктах, донных отложений - в 28 пунктах. Ряды наблюдений за гранулометрическим составом наносов небольшие. В настоящее время наблюдения за гранулометрическим составом взвешенных и донных наносов проводятся на р.Алей у г.Алейска и р.Чумыш у пгт Тальменка, наблюдения за влекомыми наносами не проводятся. Наблюдения за влекомыми наносами в бассейнах рек Бии и Катуни не проводились.

Т а б л и ц а I

Список пунктов гидрологических наблюдений за стоком взвешенных наносов

№№ пп	Река-пункт	Площадь водосбора, кв.км	Период наблюдений	Принадлежность поста
I	2	3	4	5
I.	р.Обь-с.Одинцовка	98100	1953,1956	Ленгидэп
2.	р.Обь-с.Фоминское	98200	1953,1954(25),1958-60, 1966-80	ЗапСибгидромет
3.	р.Обь-с.Сибиряк	138000	1953, 1954(28), 1955-57,	Ленгидэп
4.	р.Обь-с.Калистратиха	166000	1951-55	Ленгидэп
5.	р.Обь-г.Барнаул	169000	1936, 1937, 1940-43, 1945-48, 1953-действ.	ЗапСибгидромет
6.	р.Обь-с.Телеутская	206000	1953-55(12), 1956	Ленгидэп
7.	р.Обь-г.Камень-на-Оби	216000	1950-57, 1969-действ.	ЗапСибгидромет
8.	р.Бия-с.Турочак	25300	1962, 1964-действ.	-"-
9.	р.Бия-г.Бийск	36900	1943, 1962-действ.	-"-
10.	р.Сейка-пос.Веселая Сейка	23,1	1958(5)	Цветметпроект
11.	р.Синюха-пос.Веселая Сейка	9.3	1958(5)	-"-
12.	р.Башкаус-с.Усть-Улаган	4190	1981-действ.	ЗапСибгидромет
13.	р.Катунь-с.Тюнгур	13500	1957, 1962, 1963, 1966-действ.	-"-
14.	р.Катунь-с.Малый Яломан	36800	1932	-"-
15.	р.Катунь-с.Еланда	47300	1956, 1957(20), 1958(11) 1975-79	Ленгидэп Гидропроект

Продолжение Таблицы 1

I	2	3	4	5
I6.	р.Катунь-с.Сростки	58400	I956, I957, I958, I962	Ленгидэп
I7.	р.Кокса-с.Усть-Кокса	5600	I949, I953, I962-70, I972-действ.	ЗапСибгидромет
I8.	р.Аргут-пос.Аргут	7070	I957	-"-
I9.	р.Аргут-коммуна "Первый Партизан"	7220	I934, I935	Ленгидэп
20.	р.Чибитка-с.Нижний Акташ	I34	I955(II), I956	Гипроникель
2I.	р.Белая-в 0,2 км от устья	25.3	I956(9)	-"-
22.	р.Ярлы-Амры-с.Средний Акташ	I5.6	I956(I0)	-"-
23.	р.Мюснь-в 4.7 км от устья	I3,7	I956(I0)	-"-
24.	р.Урсул-с.Онгудай	3080	I958, I960-действ.	ЗапСибгидромет
25.	р.Майма-с.Майма	780	I942, I987-действ.	-"-
26.	р.Иша-с.Усть-Иша	3360	I954, I955, I963-действ.	-"-
27.	р.Сухая Чемровка-с.Воеводское	I03	I957, I958	ГГИ
28.	р.Песчаная-с.Точильное	4720	I943, I956, I959, I96I- действ.	ЗапСибгидромет
29.	р.Куяча-с.Куяган	267	I956-55	-"-
30.	р.Ануй-с.Старо-Тырышкино	6650	I958-60, I963-действ.	-"-
3I.	р.Амурка-с.Акутиха	45.0	I957, I958(8)	ГГИ
32.	р.Амуринка-с.Акутиха	39.4	I957, I958(75)	-"-
33.	р.Чарыш-с.Усть-Кумир	3480	I965-84	ЗапСибгидромет
34.	р.Чарыш-с.Карпово 2	I3900	I964-72	-"-
35.	р.Чарыш-с.Турусовское	I4700	I93I, I932	-"-
36.	р.Чарыш-с.Усть-Камышенка	20000	I973-действ.	-"-

Продолжение Таблицы I

I	2	3	4	5
37.	р.Чарыш-пос.Чарышский	20700	I950-6I, I963-действ.	ЗапСибгидромет
38.	р.Комариха-с.Комариха	39.I	I958	ГГИ
39.	р.Большая Речка-пгт Троицкое		I962-действ.	ЗапСибгидромет
40.	р.Большая Речка-с.Загайново	I400	I942, I954-58	-"-
4I.	р.Хайрюза-с.Хайрюзовка	75.4	I957, I958	ГГИ
42.	р.Петровка-с. 8-й участок Боровлянского леспромхоза	-	I957, I958	-"-
43.	р.Алей-с.Старо-Алейское	2070	I963, I977-действ.	Зап.Сибгидромет
44.	р.Алей-пос.Интернационал	3070	I968-73	-"-
45.	р.Алей-г.Рубцовск	I0300	I977-действ.	-"-
46.	р.Алей-г.Алейск	I8700	I962-действ.	-"-
47.	р.Алей-с.Зимино	20200	I954, I957(2I)	Ленгидэп
48.	р.Алей-с.Хабазино	20600	I940-47, I953, I954	ЗапСибгидромет
49.	р.Землянуха-пос.Угловский	I76	I957	ГГИ
50.	р.Крутиха-с.Бобровка	43.6	I957, I958	-"-
5I.	р.Барнаулка-г.Барнаул	5690	I942	ЗапСибгидромет
52.	р.Большая Лосиха-с.Косиха	435	I973-действ.	-"-
53.	р.Касмала-с.Рогозиха	I650	I957	-"-
54.	р.Чумыш-с.Ельцовка	4340	I963-65, I967-7I	-"-
55.	р.Чумыш-г.Заринск	I5900	I963, I965-действ.	-"-
56.	р.Чумыш-пгт Тальменка	20600	I963-действ.	-"-
57.	р.Кара-Чумыш-с.Малый Карлегеш	-	I933-35	МО Водоканалпроект

Окончание Таблицы I

I	2	3	4	5
58.	р.Яма-с. 8-е Марта	398	I957, I958	ГГИ
59.	р.Уксунай-с.Уксунай	I020	I955(33), I956-60	ЗапСибгидромет
60.	р.Тогул-с.Тогул	I200	I947-54, I98I-действ.	-"-
6I.	р.Тараба-с.Ново-Кытманово	I08	I948, I949, I950(I3), I95I	-"-
62.	р.Большегорская-с.Дмитро-Титово	240	I975	-"-
63.	р.Казанка-с.Борец	73.7	I957, I958	ГГИ
64.	р.Крутиха-с.Шатуново	44.4	I957, I958	-"-
65.	р.Каменка-с.Залесово	628	I958-60	ЗапСибгидромет
66.	р.Тальменка-с.Новоперуново	I500	I957, I958	-"-
67.	р.Иня(верхняя)-пос.Сплавной	I270	I938(6), I939	-"-
68.	р.Сузун-пос.Октябрьский	I050	I950-6I	-"-

Примечание:

Водоканалпроект - Государственный проектный институт по изысканиям и проектированию наружных водопроводов, канализаций и гидротехнических сооружений.

ГГИ - Государственный Ордена Трудового Красного Знамени гидрологический институт.

Гидропроект - Всесоюзный Ордена Ленина проектно-изыскательский институт им. С.Я.Жука.

Гипроникель - Государственный институт по проектированию предприятий никелевой промышленности.

ЗапСибгидромет - Западно-Сибирское управление по гидрометеорологии.

Ленгидэп - Ленинградское отделение государственного треста по изысканиям и проектированию гидроэлектростанций и гидроэнергоузлов.

Цветметпроект - Государственный институт по проектированию предприятий цветной металлургии.

Т а б л и ц а 2

Список постов, по которым имеются материалы наблюдений за гранулометрическим составом взвешенных, донных и влекомых наносов

Река - пункт	Период, за который имеются наблюдения за		
	взвешенными наносами	донными наносами	влекомыми наносами
I	2	3	4
р. Обь-с.Фоминское	I958-63, I967, I968	I958-62	
р.Обь-с.Сибиряк		I954, I956, I957	I957
р.Обь-д.Калистратиха		I953, I954	
р.Обь-г.Барнаул	I953, I955-63, I967, I968, I972	I953, I955, I956-59, I972	I953-56
р.Обь-с.Телеутская		I953, I954, I956	
р.Обь-г.Камень-на-Оби	I966-68, I972-83	I95I, I952, I977-83	
р.Бия-с.Турочак	I964, I965, I967, I968		
р.Бия-г.Бийск	I963-68		
р.Чулышман-с.Балыкча		I968	
р.Катунь-с.Тюнгур	I963-68		
р.Катунь-с.Сростки	I963-65		
р.Кокса-с.Усть-Кокса	I963, I965-68		
р.Урсул-с.Онгудай	I966-68	I96I, I962	
р.Иша-с.Усть-Иша	I966, I968-78, I980-83	I972-78, I980-83	
р.Сухая Чемровка-с.Воеводское	I957	I957, I958	

Продолжение Таблицы 2

I	2	3	4
р.Песчаная-с.Точильное	I958-60, I962-68	I959-6I, I963, I964	
р.Ануй-с.Старо-Тырышкино	I957, I959, I962-68	I957-59, I96I, I963-66, I968	I966
р.Амурка-с.Акутиха	I957, I958		
р.Амуринка-с.Акутиха		I957, I958	
р.Чарыш-с.Усть-Кумир	I964, I966, I968		
р.Чарыш-пос.Чарышский	I955, I957-68	I95I, I952, I955-62	I95I, I952
р.Комариха-с.Комариха		I957	
р.Озерная-с.Нижне-Озерное		I958	
р.Крутиха-с.Вяткино	I957	I957	
р.Хайрюза-с.Хайрюзовка	I958	I957	
р.Петровка-с.8-й участок Боровлянского леспромхоза	I958	I957	
р.Алей-с.Старо-Алейское	I963	I963-66, I968,I970	
р.Алей-г.Алейск	I963-68, I970-75, I980-85	I958-60, I963, I968, I970-85	I966
р.Землянуха-с.Землянуха	I958		
р.Клепичиха-с.Клепичиха		I958	
р.Крутиха-с.Бобровка		I957	
р.Шадрина-с.Шадрино		I958	
р.Барнаулка-г.Барнаул	I943		
р.Касмала-с.Рогозиха	I957	I957	
р.Чумыш-с.Ельцовка	I963, I964, I967,I968	I963	

Окончание Таблицы 2

I	2	3	4
р.Чумыш-г.Заринск	I962-68	I963, I964	
р.Чумыш-пгт Тальменка	I942, I955, I958, I972, I974-76, I978-80, I982-85	I958-60, I974-80, I984, I985	
р.Яма-с.8-е Марта	I957	I958	
р.Уксунай-с.Уксунай	I957, I959	I957-60	
р.Тогул-с.Тогул	I952, I955	I95I-55	I95I-55
р.Казанка-с.Борец		I958	
р.Крутиха-с.Шатуново	I957, I958	I957, I958	
р.Тальменка-с.Новоперуново	I957, I958		
р.Нижний Сузун- пос.Октябрьский	I957-59	I957-59	

1.2.2. Краткая характеристика стока взвешенных наносов бассейна Верхней Оби

При составлении характеристики стока взвешенных наносов использованы материалы стационарных исследований ЗапСибгидромета /2,3,4,5,6/ .

Сток взвешенных наносов рек региона подвергается значительным сезонным колебаниям. Деление на сезоны обычно производится с учетом режима питания рек. К весеннему сезону относятся апрель-июнь, в течение которых питание рек на рассматриваемой территории происходит за счет сезонных запасов снега. В летний сезон (июль-сентябрь) питание рек происходит за счет таяния ледников, снежников и дождей. В меженный период (октябрь-март) сток имеет грунтовое происхождение /5,6/.

Река Бия, вытекающая из Телецкого озера, имеет невысокую среднюю мутность около 40 г/м^3. Максимальные мутности на р.Бия незначительно меняются по длине и не превышают 450 г/м^3, наименьшие величины мутности достигают 15 г/м^3. Средний сток наносов р.Бия за половодье составляет 92% от годового, наибольший - 100% от годового, наименьший - 81% от годового.

Река Катунь в период половодья очень мутная, насыщена взвешенными наносами. Наибольшая мутность достигает 560 г/м^3. Значительная часть стока взвешенных наносов р.Катунь проходит в весенний сезон (до 94% от годового). Большой приток взвешенных наносов дает р.Иша, средний расход взвешенных наносов которой у с.Усть-Иша составляет 17 кг/с. Среднегодовая мутность р.Иша равна 480 г/м^3.

Реки Кокса, Аргут, Урсул, Майма имеют невысокую среднюю мутность (25-47 г/м^3) и небольшой расход взвешенных наносов (1,1 - 6,9 кг/с).

Средняя величина расхода взвешенных наносов р.Обь за период наблюдений у с.Фоминское составляет 150 кг/с, у г.Барнаул - 240 кг/с, у г.Камень-на-Оби - 600 кг/с. Значительная часть годового стока взвешенных наносов р.Обь (около 80% от годового) проходит в весенний период. Наибольшие значения мутности достигают 740 г/м^3 у с.Фоминское и 1500 г/м^3 у г.Камень-на-Оби. В зимний период мутность не превышает 35 г/м^3.

Суммарный расход взвешенных наносов р.Бия у г.Бийск и р.Катунь у с.Эланда равен 76 кг/с, что составляет около 50% среднего многолетнего расхода взвешенных наносов р.Обь у с.Фоминское. Суммарный расход взвешенных наносов основных притоков р.Обь от с.Фоминское до г.Барнаул (рек Песчаная, Алей, Чарыш) составляет 61,5 кг/с, или около 38% среднемноголетнего расхода взвешенных наносов р.Обь у г.Барнаул. Средний многолетний вынос наносами основными притоками, впадающими в р.Обь на участке от г.Барнаул до г.Камень-на-Оби (р.Чумыш, Барнаулка), составляет 123,8 кг/с, или около 26% расхода взвешенных наносов у г.Камень-на-Оби.

Для левобережных притоков р.Оби, берущих начало с предгорий Алтая (р.Ануй, Куяча, Песчаная, Чарыш), характерно наличие высокой мутности в период половодья (около 1500 - 2000 г/м^3), и интенсивный спад мутности на этих реках к меженному периоду (190 - 27 г/м^3). Период повышенной мутности на этих реках более продолжительный и максимальные величины составляют 2000 - 6000 г/м^3, а среднегодовые мутности - 150-410 г/м^3. На р.Чарыш наблюдается увеличение среднегодовой мутности по длине реки от 6,6 г/м^3 у с.Усть-Кумир до 160 г/м^3 пос.Чарышский. Наибольшая мутность изменяется соответственно от 12 г/м^3 до 870 г/м^3.

Весенний сток равнинных притоков р.Обь составляет 97-100% от годового стока, меженный - 0,1-3,0% от годового, летний - 0,5-18% от годового.

На сток взвешенных наносов р.Алей большое влияние оказывают Алейская оросительная система, расположенная в 30 км выше г.Рубцовск и Гилевское водохранилище, которое находится в 230 км выше г.Рубцовск.

1.2.3. Краткая характеристика гранулометрического состава взвешенных, донных и влекомых наносов

В качестве показателя крупности взвешенных наносов можно принять содержание в средней пробе частиц $d < 0,05$ мм. Наибольший процент фракций $d < 0,05$ мм содержится в створе р.Чумыш у г.Заринск (95,1%), наименьший - в створе р.Обь у г.Камень-на-

-Оби (25,4%). Наиболее мелкий состав наносов характерен для рек бассейнов Чарыша, Ануя, Песчаной, на которых содержание частиц $d < 0,05$ мм составляет 56-88 %. В средних пробах взвешенных наносов преобладает средний и мелкий песок, пыль, крупный песок наблюдается только в створе р.Кокса у с.Усть-Кокса (9,5%). В крупном составе взвешенных наносов преобладает средний и мелкий песок, пыль (0,5 - 0,05 мм), в мелком - пыль и ил ($d < 0,05$) /2-7/.

В качестве сравнимой характеристики для донных наносов принимают содержание в средней пробе частиц с $d > 1$ мм. В составе донных наносов рек, рассматриваемой территории, преобладают мелкие фракции. Наличие частиц крупнее I мм обнаружено преимущественно в составе донных отложений горных и предгорных рек (р.Чулышман, Иша, Песчаная, Чарыш). Наименьшее содержание частиц $d > 1$ мм наблюдается на равнинных реках. В крупном составе донных отложений р.Обь у с.Фоминское, р.Иши, р.Песчаная, р.Чулышман преобладает гравий ($d > 2$ мм), в мелком - песок и пыль ($d < 0,1$ мм) / 7-12/.

Влекомые наносы измерялись только на 5 створах. Преобладающей фракцией в средней пробе влекомых наносов является мелкий гравий и песок (I,0-0,I мм).

Литература

I. Государственный водный кадастр: Ежегодные гидрологические данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. - Т. I, вып. IO. - Л., I984. - 370 с.

2. Ресурсы поверхностных вод СССР. Гидрологическая изученность. - Т. I5, вып. I. - М.: Гидрометеоиздат, I966. - 230 с.

3. Ресурсы поверхностных вод СССР. Гидрологическая изученность. - Т. I5, вып. 2. - М.: Гидрометеоиздат, I967. - 340 с.

4. Ресурсы поверхностных вод районов освоения целинных и залежных земель. - Вып. 6. - Л.: Гидрометеоиздат, I962. - 978 с.

5. Ресурсы поверхностных вод СССР. - Т. I5. вып. I. - Л.: Гидрометеоиздат, I969. - 3I8 с.

6. Ресурсы поверхностных вод СССР. - Т. I5, вып. 2. - Л.: Гидрометеоиздат, I972. - 408 с.

7. Отчет по метеорологическим и гидрологическим работам, произведенным в районе Акташского рудника I955 - 56 гг. Гипроникель. - Л., I957.

8. Ресурсы поверхностных вод СССР. Основные гидрологические характеристики. - Т. I5, вып. I. - М.: Гидрометеоиздат, I965. - 224 с.

9. Ресурсы поверхностных вод СССР. Основные гидрологические характеристики. - Т. I5, вып. I. - Л.: Гидрометеоиздат, I975. - 260 с.

IO. Государственный водный кадастр. Основные гидрологические характеристики. - Т. I5, вып. I. - Л.: Гидрометеоиздат, I979. - 488 с.

II. Ресурсы поверхностных вод СССР. Основные гидрологи-

ческие характеристики. - Т. I5, вып. 2. - Л.: Гидрометеоиздат, 1966. - 328 с.

I2. Государственный водный кадастр. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. - Т. I, вып. I0. - Л.: Гидрометеоиздат, 1984. - I48 с.

I.3. Химический состав и загрязнение поверхностных вод Верхней Оби, рек Катунь, Бия, Чулышман и Телецкого озера

А.А.Даниленко, В.С.Коломейчук, В.В.Селегей

I.3.I. Химический состав

Госкомгидромет СССР одна из организаций ведущих планомерные исследования химического состава поверхностных вод в рамках Общегосударственной службы наблюдений и контроля природной среды (ОГСНК). Материалы, полученные Западно-Сибирским управлением по гидрометеорологии, положены в основу настоящей статьи.

В таблице I представлены содержание основных ионов (гидрокарбонатного, сульфатного, хлоридного, магния и кальция), общее содержание органических веществ по $БПК_5$ и ХПК, содержание биогенных веществ (азота аммонийного, нитритного, нитратного и фосфатов), содержание растворенного кислорода, величины pH и Eh (окислительно-восстановительный потенциал) за период 1978-87 гг. (по пункту Чемал - 1978-85 гг.).

Величины, помещенные в таблицу I были получены следующим образом: пробы воды отбирались в течение года по программе ОГСНК в характерные фазы гидрологического режима (7 раз в год): зимняя межень(Ш), подъем(IУ-У), пик(У-УI) и спад половодья(УI-УП), летняя межень(УШ), осенний паводок(IX-X) и перед ледоставом(IX); на Телецком озере - 4 раза в год: зимняя межень(Ш), максимальный весенний подъем уровня(У-УI), максимальный прогрев воды(УШ), перед ледоставом(XП). В пунктах гг.Бийск и Барнаул отбор проб на некоторые ингредиенты был учащен, пробы анализировались по методам,утвержденным Госкомгидрометом СССР, а полученные результаты осреднены за весь десятилетний период по отдельным водным объектам и пунктам.

Величины pH и Eh , содержание гидрокарбонатов определялись потенциометрическим методом, содержание сульфатов - весовым, хлоридов - меркуриметрическим, кальция - титриметрическим, содержание растворенного кислорода и биохимическое потребление кислорода за 5 суток ($БПК_5$) - иодометрическим(скляночным), величина ХПК - бихроматным, содержание соединений азота - спектро-

фотометрическим, фосфатов - фотометрическим, прочих - расчетным.

Необходимо отметить, что на природный состав воды всех исследуемых водных объектов существенное влияние оказывают результаты хозяйственной деятельности человека. Особенно велико это влияние на величины БПК$_5$ и ХПК, содержание биогенных веществ.

Для удобства описания нами выделено три подраздела: "р.Катунь", "р.Чулышман" оз.Телецкое, р.Бия", "Верхняя Обь". Этот же принцип сохранен и в разделе I.3.2.

РЕКА КАТУНЬ. По величине минерализации воды р.Катунь на всем её протяжении относятся преимущественно к маломинерализованным, гидрокарбонатно-кальциевым /I/. За десятилетний период наблюдений (1978-1987 гг.) проведенных ЗапСибгидрометом /2,3/ можно выделить лишь четыре года, когда минерализация воды р.Катунь у с.с.Тюнгур (1978, 1981, 1982 гг.) и Сростки (1979 г.) в отдельные периоды превышала 200 мг/л. Максимальная величина минерализации (с.Тюнгур, 1982 г.) составляла 275,5 мг/л на подъеме половодья и более чем вдвое превышала величину минерализации зимней межени того же года (123,4 мг/л). Аналогичная картина наблюдалась в течение ряда лет (1980-84 гг.) преимущественно в пункте Тюнгур. Такой годовой ход величины минерализации связан, очевидно, с интенсификацией процессов промывания продуктов выветривания талыми и паводковыми водами, что и повлекло за собой увеличение содержания главных ионов в речной воде. В подтверждение этого необходимо отметить, что при подавляющем превосходстве в воде гидрокарбонатов перед сульфатами и хлоридами степень роста их концентрации в этот период ниже последних, что связано с худшей растворимостью гидрокарбонатов (в 1982 г. концентрации гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов увеличивались соответственно в 2,1; 3,8; и 3,3 раза). В остальном же годовой ход минерализации обратно пропорционален водности реки. Амплитуда изменчивости минерализации за исследованный период - 34,3-275,5 мг/л. За исключением указанной выше аномалии, величина минерализации во все сезоны года в верховьях р.Катунь меньше, чем в нижнем течении (порой в 1,5 раза).

Питание р.Катунь происходит главным образом за счет атмосферных осадков, воды рек при своём формировании соприкасаются преимущественно с породами и почвами на поверхности земли, ко-

Т а б л и ц а I

Химический состав вод рр. Катунь, Чулышман, Бия и Обь, Телецкого оз. *

Пункт отбора		р.Катунь-с.Тюнгур	р.Катунь-с.Чемал	р.Катунь-с.Сростки	р.Чулышман-с.Балыкча	оз.Телецкое-с.Артыбаш	р.Бия-г.Бийск б/г	р.Бия-г.Бийск н/г	р.Обь-с.Фоминское	р.Обь-г.Барнаул б/г	р.Обь-г.Барнаул н/г	р.Обь-г.Камень-на-Оби
I		2	3	4	5	6	7		8	9		I0
Eh, мВ		4II	4I2	4I4	42I	429	342 ;	409	405	377 ;	379	424
PH		7,46	7,52	7,47	7,49	7,40	7,27 ;	7,I5	7,3I	7,80 ;	7,80	7,50
Ионный состав, мг/л	общая минер.	III,8	III,3	II8,0	85,5	7I,2	99,7;	II4,4	I02,9	I4I,3 ;	I50,6	2I7,6
	HCO_3^-	69,0	69,I	73,4	54,8	45,3	62,6 ;	65,8	60,I	80,4 ;	86,9	I32,4
	Cl^-	I,5	I,0	I,0	I,2	0,9	I,4 ;	3,9	2,4	2,7 ;	3,4	5,2
	SO_4^{2-}	9,4	I0,8	I2,9	7,2	6,9	II,4 ;	I6,0	I2,0	I4,2 ;	I7,4	20,I
	Ca^{2+}	I9,2	20,2	2I,6	I5,5	I2,7	2I,0 ;	20,2	I8,0	24,0 ;	26,I	35,6
	Mg^{2+}	3,I	3,I	3,I	2,6	2,3	3,0 ;	3,2	2,8	5,I ;	5,I	6,9
	O_2	I0,20	I0,70	I0,90	II,00	II,I0	I0,20 ;	I0,22	I0,60	I0,80 ;	I0,30	I0,05
Органич.в-ва, мг/л, по	$БПК_5$	I,54	I,68	I,86	I,70	I,24	I,80 ;	3,4I	2,74	2,30 ;	2,90	I,77
	ХПК	6,4	5,6	7,7	9,5	7,3	8,0 ;	9,5	8,7	I0,7 ;	I3,6	7,6
	NH_4^+	0,I6	0,I7	0,6I	0,35	0,I2	0,34 ;	0,60	0,67	0,34 ;	0,45	0,29

Окончание Таблицы I

I		2	3	4	5	6	7	8	9	I0
Биогенные в-ва, мг/л, амг/л	NO_2^-	0,008	0,005	0,024	0,004	0,004	0,025 ; 0,049	0,04I	0,008 ; 0,I6	0,026
	NO_3^-	0,36	0,I6	0,27	0,I2	0,I2	0,32 ; 0,47	0,27	0,42 ; 0,46	0,27
	ΣN	0,50	0,28	0,85	0,45	0,23	0,68 ; I,II	0,99	0,7I ; 0,83	0,55
	фосфаты	0,0I9	0,020	0,050	0,0I3	0,0I0	0,032 ; 0,067	0,055	0,0I4 ; 0,023	0,026

*) по данным ЗапСибгидромета в среднем за период I978-I987гг.

торые уже достаточно перемыты и содержат мало растворимых солей. В связи с этим большее влияние на формирование ионного состава воды реки оказывают малорастворимые карбонатные породы. Содержание гидрокарбонатов в воде р.Катунь колебалось в течение 1978-1987 гг. в пределах 14,0-183,0 мг/л. Содержание других анионов в этот период было значительно ниже; хлорид-ионов - 0,3-3,8мг/л, сульфат-ионов - 1,7-74,6 мг/л. Содержание ионов кальция колебалось в пределах 7,0-36,6 мг/л, магния 0,1-9,0 мг/л.

Содержание легкоокисляемых органических веществ (по БПК$_5$) воде р.Катунь [illegible] от 0,31 до [illegible],92 мг/л. [illegible]-нибудь существенные закономерности колебания концентраций последних как по времени, так и по длине реки выявить трудно. Повторяемость превышения ПДК по БПК$_5$ (3,0 мг/л) достаточно невысока - 7,4% проб.

Количество общего азота в воде р.Катунь, в основном, колеблется в пределах десятых долей мг N/л (особенно на участке реки от с.Тюнгур до пгт Чемал). Содержание азота аммонийного колебалось в течение вышеуказанного периода в широких пределах - от [illegible] до 4,18 мг N/л. Последняя величина (превышающая ПДК более чем в 10 раз) наблюдалась у с.Сростки и связана, как и в других пунктах, со смывом загрязняющих веществ дождевыми паводковыми водам

Содержание азота нитритного в основном колеблется в пределах тысячных долей мг N/л. Однако в районе с.Сростки периодически наблюдались повышения концентраций азота нитритов, иногда достигавшие десятых долей мг/л - 0,250-0,266 мг N/л (12,5-13,3 ПДК).

Оба вышеуказанных иона в процессе нитрификации превращаются в нитрат-ион. Концентрации азота нитратного колеблются преимущественно в пределах десятых долей мг N/л, однако в 1986 г. (одна проба за весь исследовавшийся период) наблюдалось повышение концентрации азота нитратов до 4,88 мг N/л, что связано, очевидно, с поступлением в реку загрязняющих веществ с/хозяйственного или хозбытового происхождения.

В целом же содержание соединений азота в воде р.Катунь на всём её протяжении невелико и постепенно нарастает от истока реки к устью.

Содержание фосфатов в воде р.Катунь на протяжении периода 1978-1987 гг. колебалось в основном в пределах сотых и тысячных

долей мг/л. Однако за последние три года (1985-1987 гг.) у с.Сростки наблюдался рост числа концентраций измеряемых десятыми долями мг/л. В целом же амплитуда колебаний содержания фосфатов в р.Катунь составляет 0,000-0,241 мг/л. Увеличение содержания фосфатов в воде р.Катунь связано, возможно, с применением на сельхозугодьях, расположенных на территории водосбора, фосфорных удобрений и фосфорорганических пестицидов.

Амплитуда колебаний величины pH лежит в пределах 6,40-8,05. Наименьшие величины pH приходятся, в основном, на периоды максимальной водности и определяются очевидно, более низкими величинами pH атмосферных осадков /1/. Величина Eh изменялась в воде р.Катунь в пределах 311-521 мВ.

РЕКА ЧУЛЫШМАН, ОЗ.ТЕЛЕЦКОЕ, РЕКА БИЯ. Указанные водные объекты имеют малую минерализацию, изменяющуюся в пределах 44,0-223,0 мг/л. Наименьшая амплитуда изменения минерализации в воде Телецкого озера - 58,9-87,9 мг/л. Во все сезоны года вода р.Чулышман, оз.Телецкого и р.Бия относятся к гидрокарбонатному классу группы кальция. Однако в воде р.Бия в районе г.Бийска наблюдались случаи существенного повышения содержания сульфатов (особенно после 1983 г.), в периоды половодья и паводков. Один из вероятных источников сульфатов - выбросы сернистого газа в атмосферу предприятиями г.Бийска и насыщение сульфатами атмосферных осадков. Содержание гидрокарбонатов в воде р.Чулышман, оз.Телецкого, р.Бии изменялось на протяжении периода 1978-1987 годов в пределах 15,9-199,5 мг/л, сульфатов - 3,3-43,1 мг/л, хлоридов - 0,4-14,8 мг/л, ионов кальция - 2,7-61,0 мг/л. В целом годовой ход минерализации на всех указанных водных объектах обратно пропорционален водности.

Содержание легкоокисляемых органических веществ (по $БПК_5$) в воде р.Чулышман, оз.Телецкого и р.Бии, как и в воде р.Катуни, сравнительно невелико и не превышало за весь исследовавшийся период 11,00 мг/л. Максимальная величина наблюдалась в воде р.Бия в районе г.Бийска, где на качество воды оказывают влияние сточные воды предприятий города. В связи с этим процент превышения ПДК (3мг/л) по $БПК_5$ в пробах воды р.Бия у г.Бийска составляет 20%, а в пробах воды р.Чулышман и Телецкого озера (как и в про-

ных предприятий гг.Бийска, Барнаула, Новоалтайска, Камня-на-Оби.

Величина pH в воде р.Обь колебалась в пределах 6,25-8,00 у с.Фоминское, 6,95-8,70 у г.Барнаула, 6,55-8,65 у г.Камня-на-Оби. Величина Eh, характеризующая окислительно-восстановительный потенциал, изменялась в пределах 305-561 мВ. Однако в ноябре 1982 и сентябре 1985 годов в воде р.Обь у г.Барнаула величина Eh снижалась соответственно до 130-139 и 117 мВ.

1.3.2. Содержание некоторых загрязняющих веществ в воде р.р.Катунь, Чулышман, Телецкого оз., р.р. Бия и Обь

В таблице 2 представлены сведения по содержанию некоторых загрязняющих веществ - фенолов, нефтепродуктов, взвешенных веществ, металлов (меди, хрома, железа) за период 1978-87 гг.

Сведения в таблице 2 получены ЗапСибгидрометом /2,3/ (как и в предыдущей таблице 1, аналогично проводился отбор проб и подсчет средних). Содержание летучих с паром фенолов определялось фотометрическим методом с диметиламиноантипирином, нефтепродуктов - методом тонкослойной хроматографии, меди - спектрографическим методом, хрома общего и железа общего - фотометрическим методом, взвешенных веществ - весовым. Концентрация взвешенных веществ определялась с использованием фильтра "белая лента".

Р. КАТУНЬ. Из числа загрязняющих веществ, содержащихся в воде р.Катунь, основными являются три: нефтепродукты, фенолы и соединения меди. Содержание нефтепродуктов колебалось в пределах 0,05-3,91 мг/л, что превышает ПДК в 1-78,2 раза. Чаще всего причиной увеличения содержания нефтепродуктов являются повышения уровня воды. Большинство автотранспортных коммуникаций, жилых и хозяйственных сооружений на Алтае расположено в пределах долин рек в непосредственной близости от водных объектов и служат основными источниками поступления нефтепродуктов в водную среду.

Содержание фенолов в воде р.Катунь составляет 0,000-0,025 мг/л (последняя величина превышает ПДК в 25 раз). Появление фенолов в воде связано как с естественными процессами биохимического превращения некоторых органических веществ, так и по причинам антропогенного характера, например, при дезинфекции домашних

воды р.Обь относится к водам малой и средней минерализации /I/. Во все сезоны года величина минерализации нарастает от истока к Новосибирскому водохранилищу, что связано с возрастающей минерализацией притоков. Так в районе с.Фоминское минерализация воды р.Обь изменялась в пределах 44,5-196,9 мг/л, в районе г.Барнаула - 82,6-302,6 мг/л, в районе г.Камень-на-Оби - 104,9-394,9 мг/л. Содержание гидрокарбонатов в воде р.Обь от с.Фоминское до г.Камень-на-Оби превосходит содержание сульфат-ионов в различные сезоны года в 5-8 раз, а хлорид-ионов - в 20-60 раз. В течение года колебания минерализации воды р.Обь, как правило, обратно пропорционально водности реки.

Содержание легкоокисляемых органических веществ (по $БПК_5$) во многом определяется сбросом загрязняющих веществ в реку Обь промышленными и коммунальными предприятиями гг.Бийска, Барнаула, Новоалтайска, Камня-на-Оби. Так в районе с.Фоминское величина $БПК_5$ изменялась от 0,98 мг/л до 7,58 мг/л, в районе гг.Барнаула, Новоалтайска - 0,51-8,59 мг/л, в районе г.Камень-на-Оби - 0,05-4,60 мг/л.

Количество общего азота изменялось в течение периода 1978-87 гг. по всей Верхней Оби приблизительно в одних пределах - в районе с.Фоминское - 0,03-5,08 мг N/л, в районе г.Барнаула - 0,00-5,28 мг N/л, г.Камень-на-Оби - 0,00-4,80 мг N/л. Содержание азота аммонийного изменялось по Верхней Оби в пределах 0,00-4,50 мг N/л (до 11,5 ПДК), азота нитратного - 0,00-1,50 мг N/л. Содержание азота нитритного колебалось в районе с.Фоминское в пределах 0,000-0,272 мг N/л (до 14 ПДК), в районе г.Барнаула 0,000-0,225 мг N/л (до 11,2 ПДК), в районе г.Камень-на-Оби - 0,000-0,526 мг N/л (до 26,3 ПДК). На содержание соединений азота в воде р.Обь как видно оказывает сброс промышленных и, особенно, хозбытовых сточных вод.

Содержание фосфатов преимущественно измерялось тысячными и сотыми мг/л, лишь максимальные величины достигали у с.Фоминского 0,127 мг/л, у г.Барнаула - 0,115 мг/л, у г.Камень-на-Оби - 0,185 мг/л. Максимальные величины наблюдались в периоды повышения уровней и связаны, очевидно, со смывом фосфорсодержащих веществ поверхностным стоком, однако не следует исключать и такие источники как сточные воды промышленных и коммунально-хозяйствен-

ных предприятий гг.Бийска, Барнаула, Новоалтайска, Камня-на-Оби.

Величина pH в воде р.Обь колебалась в пределах 6,25-8,00 у с.Фоминское, 6,95-8,70 у г.Барнаула, 6,55-8,65 у г.Камня-на-Оби. Величина Eh, характеризующая окислительно-восстановительный потенциал, изменялась в пределах 305-561 мВ. Однако в ноябре 1982 и сентябре 1985 годов в воде р.Обь у г.Барнаула величина Eh снижалась соответственно до 130-139 и 117 мВ.

1.3.2. Содержание некоторых загрязняющих веществ в воде р.р.Катунь, Чулышман, Телецкого оз., р.р. Бия и Обь

В таблице 2 представлены сведения по содержанию некоторых загрязняющих веществ - фенолов, нефтепродуктов, взвешенных веществ, металлов (меди, хрома, железа) за период 1978-87 гг.

Сведения в таблице 2 получены ЗапСибгидрометом /2,3/ (как и в предыдущей таблице 1, аналогично проводился отбор проб и подсчет средних). Содержание летучих с паром фенолов определялось фотометрическим методом с диметиламиноантипирином, нефтепродуктов - методом тонкослойной хроматографии, меди - спектрографическим методом, хрома общего и железа общего - фотометрическим методом, взвешенных веществ - весовым. Концентрация взвешенных веществ определялась с использованием фильтра "белая лента".

Р. КАТУНЬ. Из числа загрязняющих веществ, содержащихся в воде р.Катунь, основными являются три: нефтепродукты, фенолы и соединения меди. Содержание нефтепродуктов колебалось в пределах 0,05-3,91 мг/л, что превышает ПДК в 1-78,2 раза. Чаще всего причиной увеличения содержания нефтепродуктов являются повышения уровня воды. Большинство автотранспортных коммуникаций, жилых и хозяйственных сооружений на Алтае расположено в пределах долин рек в непосредственной близости от водных объектов и служат основными источниками поступления нефтепродуктов в водную среду.

Содержание фенолов в воде р.Катунь составляет 0,000-0,025 мг/л (последняя величина превышает ПДК в 25 раз). Появление фенолов в воде связано как с естественными процессами биохимического превращения некоторых органических веществ, так и по причинам антропогенного характера, например, при дезинфекции домашн

Т а б л и ц а 2

Содержание загрязняющих веществ ж)

№№ пп	Пункт отбора	Загрязняющие вещества					
		Fe общий (мг/л)	Cu^{2+} (мкг/л)	Cr общий (мкг/л)	фенолы (мг/л)	нефте-продукты (мг/л)	взвешенные вещества (мг/л)
I.	р.Катунь - с.Тюнгур	0,08	3,0	3,0	0,006	0,40	36,6
2.	р.Катунь- с.Чемал	0,07	2,0	3,0	0,004	0,65	39,3
3.	р.Катунь- с.Сростки	0,26	6,0	3,0	0,006	0,65	58,2
4.	р.Чулышман-с.Балыкча	0,I0	4,0	3,0	0,009	0,30	36,5
5.	оз.Телецкое - с.Артыбаш	0,02	5,0	3,0	0,008	0,30	4,7
6.	р.Бия - г.Бийск в/г	0,28	4,0	4,0	0,008	0,7I	27,2
	н/г	0,26	6,0	4,0	0,008	0,84	57,7
7.	р.Обь - с.Фоминское	0,3I	4,0	4,0	0,005	0,48	59,3
8.	р.Обь - г.Барнаул в/г	0,38	4,0	2,0	0,0I0	0,43	66,6
	н/г	0,39	4,0	2,0	0,0I2	0,42	70,I
9.	р.Обь - г.Камень-на-Оби	0,II	4,3	3,4	0,0I2	0,49	I09,9

ж) по данным ЗапСибгидромета в среднем за период I978–87 годов.

животных в пределах поймы реки производными фенола.

Довольно высок естественный фон содержания в воде р.Катунь соединений меди, концентрации которых колебались в пределах 0,000-0,023 мг/л. Максимальная величина наблюдалась в период половодья в районе с.Тюнгур.

Содержание взвешенных веществ в воде р.Катунь колебалось от практически нулевых значений перед ледоставом до 383,0 мг/л во время половодья.

РЕКИ ЧУЛЫШМАН, БИЯ; ТЕЛЕЦКОЕ ОЗЕРО. Содержание нефтепродуктов в воде р.Чулышман и Телецкого озера колебалось соответственно в пределах 0-2,92 мг/л (до 58 ПДК) и 0,09-1,04 мг/л (2-21 ПДК) в воде р.Бия у г.Бийска величины концентраций были несколько выше, особенно в конце 70-х годов - максимальная величина достигала 8,48 мг/л (около 170 ПДК).

На величину концентрации нефтепродуктов в воде Телецкого озера существенное влияние оказывают естественные процессы разложения органических веществ в условиях недостатка кислорода на больших глубинах, сопровождающиеся выделением метана и других сопутствующих ему углеводородов. В ледостав последние скапливались в поверхностном горизонте подо льдом.

Верхние пределы изменения концентраций фенолов в воде р.Чулышман, Телецкого озера, р.Бия достигали за исследовавшийся период соответственно 0,047; 0,018; 0,042 мг/л (соответственно 47,18 и 42 ПДК).

Содержание соединений меди в воде р.Чулышман и Телецкого озера не превышало 0,016 мг/л, а в воде р.Бия у г.Бийска достигало 0,100 мг/л, хотя в абсолютном большинстве проб содержание меди измерялось тысячными мг/л.

Причины загрязнения указанных водных объектов нефтепродуктами, фенолами и медью в основном, те же что и для р.Катунь. Однако на качество воды р.Бия в районе г.Бийска оказывает существенное влияние предприятия Бийского промузла.

ВЕРХНЯЯ ОБЬ. Содержание нефтепродуктов в воде р.Обь колебалось в течение 1978-87 гг. в широких пределах: 0,06-2,26 мг/л (1-45 ПДК) в районе с.Фоминское, 0,02-5,64 мг/л (0,5-113 ПДК), в

районе г.Барнаула, 0,05-4,65 мг/л (I-93 ПДК) в районе г.Камень-на-Оби. В широких пределах изменялись и концентрации фенолов: у с.Фоминское - 0,002-0,043 мг/л (2-43 ПДК), у г.Барнаула - 0,000-0,136 мг/л (0-136 ПДК), у г.Камень-на-Оби - 0,000-0,030 мг/л (0-30 ПДК). Однако в последние 3-5 лет максимальные концентрации указанных загрязняющих веществ существенно снизились, что связано, очевидно, с улучшением работы очистных сооружений предприятий и организаций, сбрасывающих сточные воды в р.Обь и её притоки и проведением других водоохранных мероприятий, уменьшением числа залповых и аварийных сбросов загрязняющих веществ.

Содержание соединений меди колебалось в пределах 0-0,024 мг/л, что является следствием высокого естественного фона истоков и верхних притоков р.Обь.

Литература

1. Алекин О.А. Общая гидрохимия. - Л.: Гидрометеоиздат, 1948. - 203 с.

2. Гидрохимический бюллетень: Материалы наблюдений за загрязненностью поверхностных вод на территории деятельности ЗапСибгидромета. - Новосибирск, 1978-84. - С. 41 - 64.

3. Государственный водный кадастр: О режиме и ресурсах поверхностных вод суши 1984 - 87 гг. Ч. I и 2. - Т. I (18), вып. 10, 11. - Новосибирск, 1985 - 88. - 96 с.

I.4. Тяжелые металлы в почвах и водах бассейна реки Катунь

М.А.Мальгин

Данных по интересующим химическим элементам, в частности, свинец, цинк, кадмий, мышьяк в почвах бассейна реки Катунь почти нет, имеется лишь информация о меди /I/ и ртути /2/.

I.4.I. Медь

Известно, что уровень содержания тяжелых металлов в почве наследуется от уровня концентрации их в почвообразующей породе /3/.

Почвообразующие породы района строительства Катунских ГЭС неодинаковы по своему происхождению и химическому составу. Различаются они и по содержанию меди (табл. I) /I/.

Таблица I /I/

Содержание меди в наиболее распространенных почвообразующих породах [ж)]

Почвообразующие породы	Число проб n	Разброс значений	$M \pm m$	V, %
		мг/кг		
Элювио-делювий хлоритовых сланцев	II	28,5-60,3	39,6±3,2	26,8
Элювио-делювий песчаников	9	2I,4-4I,7	27,7±2,2	23,6
Аллювий песчано-галечниковый	2I	I6,2-50,0	35,4±2,3	29,5
Лессовидные карбонатные суглинки	56	I8,0-57,5	29,3±I,2	25,3

ж) В табл. I и других приняты следующие обозначения вариационно-статистических показателей: n - объем выборки или число образцов; lim - лимиты, т.е. наименьшее и наибольшее значение признака; M - средняя арифметическая; m - ошибка средняя арифметическая; V - коэффициент вариации, показателя разнообразия.

Сравнивая средние содержания меди в почвообразующих породах исследуемого региона с подобными из европейской части СССР, приходим к выводу, что на Алтае в них меди в 2 раза больше.

Валовое содержание меди в почвах Горного Алтая по данным /I/ варьирует от 8,2 до I58 мг/кг. Среднее содержание её в почвенной толще горной страны равно 3I,6 мг/кг (при n = I220, V = 45%), что в I,5 раза больше, чем в почвах Русской равнины /3/ и в целом в почвах СССР /4/. Здесь следует заметить, что первые данные о содержании меди в почвах Горного Алтая (среднее содержание 5,8 мг/кг), опубликованные М.Г.Коломийцевой /5/, ошибочны. Это отмечалось нами ещё в I966 г./6/.

Повышенные концентрации валовой меди в почвах и почвенном покрове Горного Алтая объясняются обогащенностью микроэлементом горных пород, на дериватах которых формируется почвенный покров. Роль других факторов не столь существенна. Содержание микроэлемента мало зависит от направленности почвообразовательного процесса.

Среднее содержание меди в отдельных типах почв, а также в разнотипных почвах в пределах природного пояса, за небольшим исключением, почти не различается (табл. 2) /I/.

Медь по профилю горноалтайских почв распределяется достаточно равномерно. Лишь иногда проявляется тенденция некоторого концентрирования элемента в гумусовом горизонте, особенно в почвах степного почвообразования. Нередки случаи и неравномерного распределения, когда максимум меди в нижних горизонтах, что достаточно четко прослеживается в почвах с промывным типом водного режима.

Почвы по содержанию валовой меди нами /I/ сгруппированы и составлена схематическая карта (рис. I). На карте четко выделяется контур с повышенным содержанием меди (40-60 мг/кг), охватывающий верхнюю и среднюю часть бассейна Катуни вплоть до створа намечаемого каскада Катунских ГЭС. Повышенное содержание меди (в 2 раза выше кларка) связано с достаточно высоким содержанием её в горных породах этой части Алтайской горной страны.

Медь в почвах находится в различных соединениях. По Я.В.Пейве /7/ в почве находятся следующие формы меди: I) водорастворимая, 2) обменная, 3) медь в труднорастворимых медных солях;

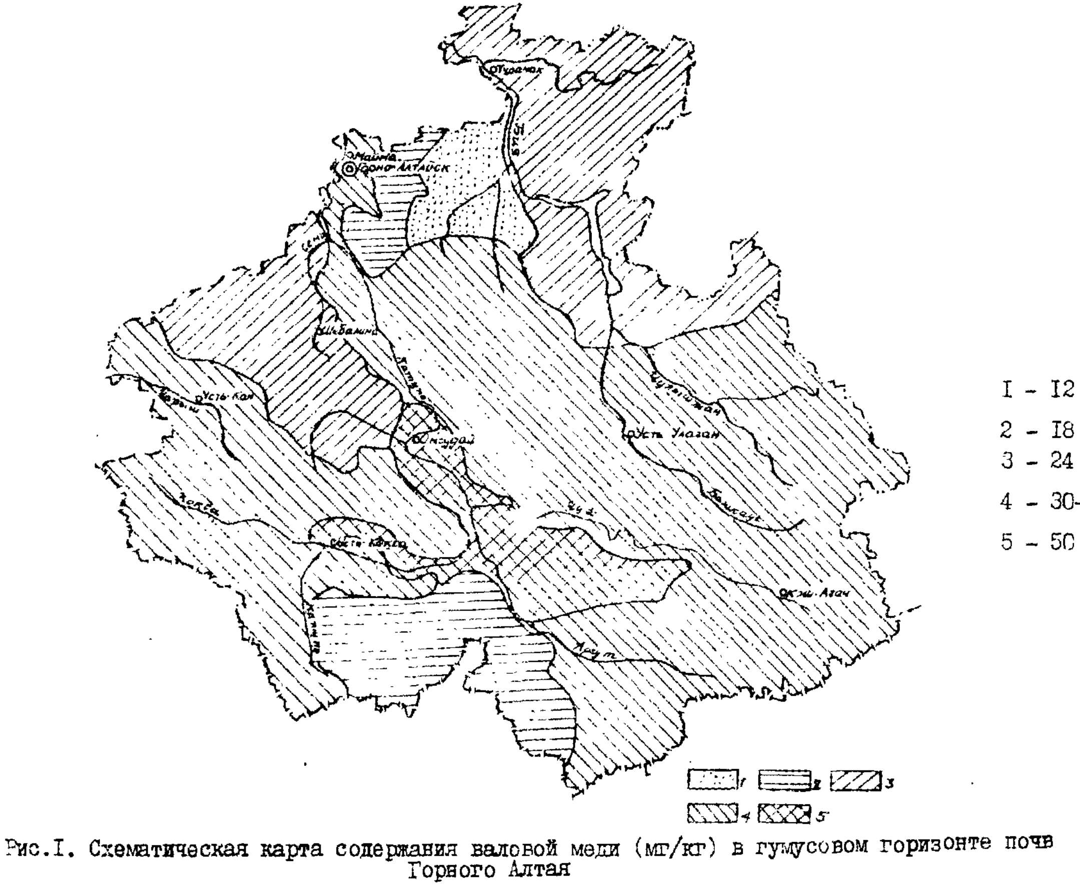


Рис.I. Схематическая карта содержания валовой меди (мг/кг) в гумусовом горизонте почв Горного Алтая

Т а б л и ц а 2 /I/

Содержание валовой меди в наиболее распространенных почвах Горного Алтая

П о ч в ы	n	lim	$M \pm m$	σ	V,%
		мг/кг			
Почвы высокогорного пояса	42	I6,I-50,I	32,8 ± I,63	I0,6I	32
Горно-тундровые	27	I6,8-50,I	23,9 ± I,92	9,97	29
Горно-луговые	I5	I6,I-47,8	3I,0 ± 3,05	II,8I	38
Почвы горно-лесного пояса	379	8,2-60,3	25,5 ± 0,53	I0,34	40
Горно-лесные бурые	33	2I,6-60,3	33,3 ± I,77	I0,I9	30
Горно-лесные серые и дерново-глубоко-подзолистые	287	8,2-42,6	22,2 ± 0,44	7,50	34
Горно-лесные черноземовидные	59	2I,8-56,2	37,3 ± I,49	II,40	3I
Почвы лесостепных низкогорий (черноземы выщелоченные и оподзоленные)	97	I7,0-45,7	29,9 ± 0,66	6,50	22
Почвы межгорных котловин и речных долин	423	II,5-7I,2	32,I ± 0,48	I0,00	3I
Черноземы типичные, обыкновенные, южные	24I	I7,0-7I,2	30,8 ± 0,60	9,30	30
Каштановые	I82	II,5-67,6	33,7 ± 0,79	I0,60	32

4) медь в минералах; 5) медь в металлоорганических соединениях; 6) подвижная или усвояемая растениями.

Наиболее подвижна - водорастворимая медь, находящаяся в небольшом количестве в почвенном растворе в ионной форме.

Обменная медь есть часть общей меди, участвующая в форме катиона в обменных реакциях. Она адсорбирована органическими и минеральными коллоидами почвы.

Труднорастворимыми соединениями меди являются закись и окись меди и гидраты их. Нерастворимы в воде также карбонаты и фосфаты меди.

Металлоорганическими соединениями меди в почвах могут быть медьсодержащие ферменты, например, полифенолоксидаза, аскорбиноксидаза, а также иные органические соединения, способные связывать микроэлемент по типу хелатов.

И, наконец, подвижная, или усвояемая растениями, медь. Эта форма не является химически индивидуальным соединением, а представляет растворимую в разбавленных кислотах часть валовой меди. В настоящее время для извлечения из почвы этой формы микроэлемента широко пользуются I-н раствором HCI. По имеющимся данным /I/, концентрация подвижной меди в почвах Горного Алтая колеблется в широком диапазоне (табл. 3). Среднее содержание в 2 раза выше, чем в почвах СССР /4/ и в 3 - в почвах Русской равнины и Европейской части СССР /8,9/.

Судя по приведенным на схематической карте данным (рис. 2) наиболее высокие содержания подвижной меди в гумусовом горизонте почв в Центральном и Юго-Восточном Алтае (в почвах верхнего и среднего течения Катуни и её притоков).

Контуры повышенного содержания валовой меди и подвижной формы её почти совпадают, о чем свидетельствуют также данные корреляционного анализа /I/.

При высокой подвижности меди в почвах возможны значительные миграции её с повышенных элементов рельефа в пониженные (особенно на крутых склонах) с внутрипочвенным боковым стоком в ручьи, мелкие речки, далее в Катунь и вынос с водами реки за пределы горной страны.

Медь в природных водах встречается как в ионной форме, так и в виде комплексных соединений с различными органическими веществами. Большинство известных в природе медных соединений отно-

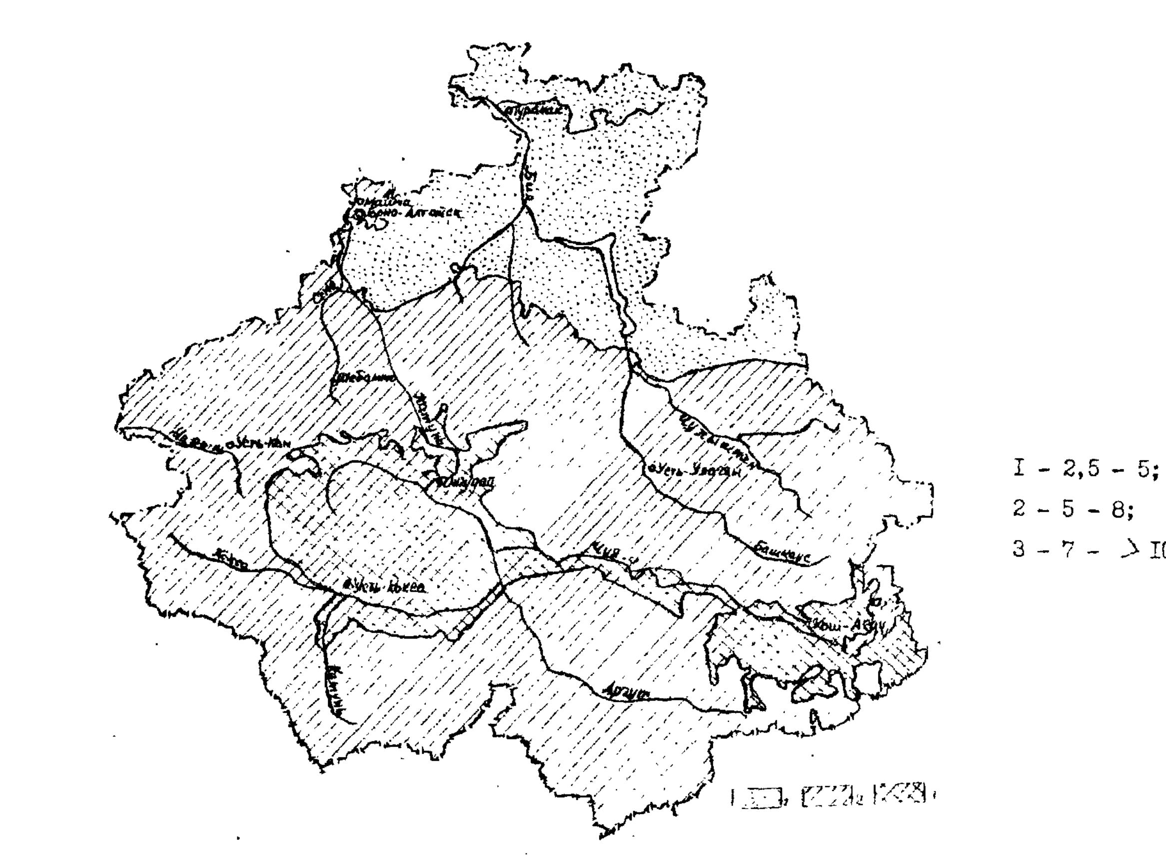


Рис. 2. Схематическая карта содержания подвижной меди (мг/кг) в гумусовом горизонте почв Горного Алтая

сится к соединениям двухвалентной меди. Хлориды, нитраты и сульфаты меди хорошо растворяются в воде; карбонаты, фосфаты, силикаты и сульфиды - труднорастворимы и нерастворимы.

Первые единичные сведения о содержании меди в природных водах Горного Алтая принадлежат М.Г.Коломийцевой /5/. Ею показано, что концентрация меди в водах рек колеблется от 0,6 до 8,3 мг/кг. В более поздних публикациях /I,6,I0/ указывается на коле-

Т а б л и ц а 3 /I/

Содержание подвижной меди в почвах Горного Алтая

	n	lim	$M \pm m$	V,%
		мг/кг		
В целом в почвенной толще	I3I6	следы-22,0	6,88±0,I	5I
В горизонте A_I(A_{max})	205	I,0-I6,7	7,3 ±0,2	4I

Т а б л и ц а 4 /I/

Содержание меди в водах рек бассейна Катуни

Река	Исследовано проб	Cu мкг/л	Река	Исследовано проб	Cu мкг/л
Катунь	6	5,I	Мульта	2	5,4
Кокса	3	9,4	Терехта	3	4,6
Урсул	4	9,0	Аккол	2	5,9
Чуя	3	4,8	Сема	3	3,0
Б.Ильгумень	2	I0,0	Майма	3	8,4
Б.Яломан	3	I0,7	Иша	4	I3,7

бание концентраций меди в природных водах Горного Алтая от I,5 до 30 мкг/л, при средней величине 8,6 мкг/л. Содержание меди в водах некоторых рек бассейна Катуни показано в табл. 4. В притоках Катуни (Кокса, Урсул, Б.Ильгумень, Б,Яломан) концентрация меди в 2 раза выше, чем в Катуни. Причины не ясны.

Различия в содержании меди в водах в зависимости от сезона несущественны: в весенне-летних водах 9,4 ± I,7 мкг/л (V =77%),

в осенне-зимних – 8,1±0,9 мкг/л (V = 57%).

Находясь в растворенном состоянии, медь выносится с водами за пределы региона. С учетом среднегодового стока и содержания меди в воде устьевой части Катуни расчитан годовой вынос её. Он равен 109 т в год /I/. Процесс миграции может усилиться при неправильных рубках лесных массивов и в результате трелевки древесины на склонах, вызывающих эрозию почв. С эродированных почв повышается миграция микроэлемента не только в виде растворов, но и с илистыми частицами почв, всегда обогащенных микроэлементом.

Медь, находящаяся в составе илистых (механических) частиц, может осаждаться на дно будущего водохранилища.

Гидросеть Горного Алтая по типу питания делится на три гидрологических района: высокогорно-ледниковый, среднегорный и низкогорный. Концентрация меди в водах в зависимости от гидрологического района неодинакова (табл. 5).

Таблица 5

Содержание меди в водах гидрологических районов Горного Алтая /I/

Гидрологический район	Число проб n	lim пределы, мкг/л	$M \pm m$, мкг/л	σ, мкг/л	V,%
Высокогорно-ледниковый	12	3,0-15,1	6,6±0,9	3,3	51
Среднегорный	14	3,2-30,0	9,7±1,8	6,7	69
Низкогорный	21	1,5-24,3	8,2±1,3	6,3	76

В высокогорном гидрологическом районе в водах меди существенно меньше, чем в двух других.

Оценим воды Горного Алтая по содержанию в них меди с санитарно-гигиенических позиций. Международный стандарт качества питьевой воды /II/ допускает содержание меди 1000-1500 мкг/л, наш отечественный ГОСТ не более 1000 мкг/л. Обнаруженные концентрации меди в водах Катуни, да и всего Горного Алтая на два порядка ниже указанных пределов.

I.4.2. Ртуть

Повышенные концентрации ртути в природе (компонентах ландшафта) связаны с её месторождениями, рудопроявлениями и ореолами рассеяния.

В Горном Алтае известны два месторождения ртути: Чаган-Узунское и Акташское. Оба находятся в бассейне р.Чуя. Акташское месторождение разрабатывается несколько десятилетий. Повышенные концентрации ртути, в виде минерала её - киновари, обнаружены также в окрестностях среднего течения Катуни и впадающих на этом отрезке её притоков (по несколько зерен киновари в шлихе). Район с повышенным содержанием ртути в породах простирается по катунскому разлому от Чаган-Узуна до Чемала.

Ртуть в почвах Горного Алтая исследовалась /2/ в связи с возникшим предположением о негативном влиянии повышенных концентраций этого элемента (как дополнительного фактора) на тяжесть течения эндемического зоба /I2/. В Горном Алтае в связи с дефицитом иода . в компонентах ландшафта это заболевание широко распространено у животных и человека /I3/.

Ртуть исследовалась в почвах района ртутного рудника, ртутной провинции и вне её. Результаты, представленные в табл. 6 /2/ свидетельствуют о том, что направленность почвообразовательного процесса не влияет на содержание ртути в почвах, а всецело зависит от обогащенности коренных и почвообразующих пород ртутью. Почвы, развитые в ртутной провинции, содержат этот элемент в десятки раз больше, чем вне её, а в районе ртутного месторождения - более чем в сто раз.

Распределяется ртуть по почвенному профилю неравномерно (табл. 7) /2/. Максимум её приурочен к гумусовому горизонту. Особенно четко это выражено в почвах ртутной провинции. В типе подзолистых почв ртуть аккумулируется в иллювиальном горизонте.

Ртуть в водах. Уровень содержания ртути в воде служит показателем концентрации её во внешней среде и миграции с водами из данного региона. Имеются опубликованные данные о содержании ртути в речных водах района рудника Акташ /2/. Пробы воды отбирались в период начала весеннего паводка на глубине 0,5 м в I м от берега. Результаты исследований, показаны в табл. 8, свидетель-

Т а б л и ц а 6 /2/

Содержание ртути в почвах Горного Алтая (гор. A_I, A_{max})

П о ч в а	Ртуть, мг/кг	Исследовано образцов
В районе ртутного рудника		
Горно-лесные и горно-степные	6,0 -I2,0	I8
В районе ртутных провинций		
Горно-луговые и горно-лесные оподзоленные (Центральный Алтай)	0,3 - 0,4	24
Горно-лесные и горно-тундровые	I,6 - 2,4	I9
Вне ртутной провинции		
Горно-степные (Центральный и Северный Алтай)	0,08-0,I2	6I
Горно-лесные оподзоленные (Северо-Восточный Алтай)	0,04-0,I2	23

Т а б л и ц а 7 /2/

Распределение ртути по профилю почв

П о ч в а	Глубина образца, см	Ртуть, мг/кг	П о ч в а	Глубина образца, см	Ртуть, мг/кг
Вне ртутной процинции					
Дерново-подзолистая	0-I0	0,08	Чернозем выщелоченный	0-20	0,I2
	I0-20	0,I2		29-39	0,I2
	26-30	0,08		48-58	0,02
	50-60	0,20		66-76	0,02
	70-80	0,I6		83-93	0,02
	90-I05	0,I2		I06-II6	0,02
	I45-I50	0,06		I35-I45	0,04
В ртутной провинции					
Горно-лесная бурая-	2-7	2,40	Горно-тундровая	7-I2	I,60
	7-I2	0,72		I4-24	0,32
	I3-23	0,32		35-45	0,I6
	30-40	0,24			

Т а б л и ц а 8 /2/

Содержание ртути в речных водах

Река и место взятия пробы	Ртуть,мг/л
Ярлы-Яры, выше впадения стока завода	0,01
Ярлы-Яры, ниже впадения стока завода (пос.Средний Акташ)	0,03
Ярлы-Яры, в районе пос. Нижний Акташ	0,005
Белая, выше впадения р.Ярлы-Яры	следы
Белая, ниже впадения р.Ярлы-Яры	0,025
Чибит, выше впадения р.Белой	0,003
Чибит, ниже впадения р.Белой	0,015
Чибит, в районе пос. Мёны	0,004
Мены, до впадения в р.Чибит	0,002
Чибит, в районе с.Чибит	0,015

ствуют о следующем:

1) в речных водах района Акташского рудника обнаружены повышенные содержания ртути;

2) ниже места впадения заводского стока в реку концентрация ртути в водах резко повышается (в 3 раза). После впадения небольших дополнительных притоков концентрация ртути в воде заметно падает за счет разбавления и возможного осаждения. В 5 км ниже впадения заводского стока концентрация ртути падает в 2 раза. Речка Чибит в сравнении с рекой Чуя, а тем более рекой Катунь ничтожно мала. Надо полагать, что повышенные концентрации ртути в её водах мало повлияют на концентрацию этого элемента в водах полноводной р.Катунь.

Литература

1. Мальгин М.А. Биогеохимия микроэлементов в Горном Алтае. - Новосибирск: Наука, 1978. - 272 с.

2. Ерогов В.П., Мальгин М.А. Ртуть в почвах и поверхностных водах Горного Алтая // Вопросы химизации сельского хозяйства Алтая. - Барнаул, 1966. - С. 14 - 17.

3. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - 238 с.

4. Ковальский В.В., Андрианова Г.А. Микроэлементы в почвах СССР. - М.: Наука, 1970. - 179 с.

5. Коломийцева М.Г. Содержание и соотношение некоторых микроэлементов (йода, фтора, меди, кобальта) во внешней среде и тканях человека в районе зобной эндемии (по материалам Алтайского края): Автореф. докт. дисс. - М., 1961. - 25 с.

6. Мальгин М.А. К биогеохимии и агрохимии меди в Горном Алтае // Генетические особенности почв Обь-Иртышского междуречья и Горного Алтая. - Новосибирск: Наука, 1966. - С. 103 - 117.

7. Пейве Я.В. Микроэлементы и ферменты. - Рига, 1960. - 136 с.

8. Зырин Н.Г. Распределение и варьирование содержания микроэлементов в почвах Русской равнины // Почвоведение. - 1968. - № 7. - С. 77 - 90.

9. Зборищук Ю.Н., Зырин Н.Г. Среднее содержание B, Mn, Co, Cu, Zn, Mo и J в почвах европейской части СССР // Агрохимия. - 1974. - № 3. - С. 88 - 94.

10. Мальгин М.А. О содержании микроэлементов в водах Алтая // Природа и природные ресурсы Горного Алтая. - Горно-Алтайск: Горно-Алтайск. кн. изд-во, 1972. - С. 22 - 23.

11. Черкинский С.Н. Новый международный стандарт качест-

ва питьевой воды // Гигиена и санитария. - 1965. - № 2. - С. 89 - 92.

12. Ерогов В.П. Гигиеническая характеристика биогеохимической ртутной провинции Горного Алтая и ее влияние на здоровье населения и эндемический зоб как проявление краевой патологии: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. - Киев, 1972. - 20 с.

13. Мальгин М.А. Проявление иодной недостаточности на Алтае. - Горно-Алтайск: Горно-Алтайское отделение Алтайского книжного изд-ва, 1988. - 56 с.

I.5. Водоросли и высшие водные растения горных водоемов юга Западной Сибири

Т.А.Сафонова

Водоросли горных водоемов юга Западной Сибири изучены недостаточно. Систематических многолетних наблюдений за развитием этой группы растений здесь не проводилось ни на одном из водоемов, в том числе и на самом крупном озере - Телецком. Данные по составу водорослей горных водоемов получены преимущественно на основании обработки однолетних и даже одноразовых сборов.

Первые данные по водорослям из оз.Телецкого приводятся Б.В.Скворцовым, который, обработав сборы экспедиции П.Г.Игнатова 1902 г., приводит для фитопланктона II видов водорослей, обращая внимание на бедность альгофлоры этого водоема /1/.

Специальное изучение Телецкого озера и некоторых других озер проводилось в 1928-1932 гг. Телецкой экспедицией Государственного гидрологического института под руководством С.Г.Лепневой /2,3/. Сборы по водорослям были обработаны Н.Н.Воронихиным /4-7/, В.С.Порецким и В.С.Шешуковой /8,9/. В озёре выявлен богатый состав водорослей, преимущественно диатомовых (325 видовых и внутривидовых таксонов), среди которых был описан ряд новых для науки форм. Из остальных отделов определено не более 30 видовых и внутривидовых таксонов. Несмотря на нерегулярность сборов по отдельным станциям, отсутствие специальной количественной обработки материалов, авторами сделан убедительный вывод о неравноценном значении основных биологических комплексов озера - планктона и бентоса.

В составе фитопланктона определено 190 видовых и внутривидовых таксонов, 94,7% из которых составили диатомовые. Но несмотря на это разнообразие, количественное развитие фитопланктона Телецкого озера очень бедное и истиннопланктонные виды в его составе играют небольшую роль. Очень немногие виды встречались с отметкой "часто" или в массовом количестве. Это *Mallomonas elongata* из золотистых, *Asterionella formosa*, *Melosira italica var. italica*, *M. italica var. valida* из диатомовых. Перечисленные водоросли входят в ядро основного планктонного комплекса на всех станциях. В заливе Кыги к ним добавляется *M. italica var.*

tenuissima. Наиболее часто доминирующая *Asterionella formosa* развивается в массе на всех обследованных горизонтах озера от 0 до 300 м глубины. Наряду с указанными типичнопланктонными формами, в состав видов доминирующего комплекса в равных с ними количественных отношениях входят и случайнопланктонные элементы, налагая тем самым своеобразный отпечаток на планктон озера. Восемь из одиннадцати форм, доминирующих на мелководье, относятся к случайнопланктонному комплексу. И в области наибольших глубин, где влияние населения литорали на формирование планктона должно было бы ослабнуть, основные компоненты прибрежных бентосных группировок Телецкого озера - *Achnanthes minutissima var. minutissima et var. criptocephala* и *Cymbella ventricosa* - входят в состав планктона с высокими количественными оценками.

Небольшие материалы, взятые с глубин 0-240 м в зимнее (февраль-март) время, показали ещё большее обеднение планктона по сравнению с летним периодом и высокое обилие только одного вида - *Asterionella formosa*.

Несмотря на небольшую высоту, на которой расположено Телецкое озеро, фитопланктон его в силу большой количественной и качественной бедности характеризуется чертами альпийского водоема. По мнению Н.Н.Воронихина /7/ это обусловлено суровым климатом района, с которым связаны термический режим озера, ультраолиготрофный характер солевого состава воды и бедный растительный покров макрофитов.

Гораздо богаче в качественном и количественном отношении развиты фитобентосные группировки, общий состав которых насчитывает 306 видов и внутривидовых таксонов. На подводных скалах и каменистом дне развиваются зеленые: *Ulothrix zonata*, *Spirogyra*, *Mougeotia*, синезеленые: *Oscillatoria tenuis*, *O. sancta*, *Polypothrix lanata*, *Plectonema tomasinianum* и *Merismopedia glauca*. На каменистом дне отмечены заросли *Cladophora aegagrophila*. К песчано-каменистой литоральной зоне приурочены *Tetraspora cylindrica* и *Nostoc verrucosum*. На камнях слива и в прибойных участках растут *Nostoc verrucosum*, *Hydrurus foetidus*.

Во всех местообитаниях обитают разнообразные диатомовые водоросли, которые дали 95,9% общего состава фитобентоса. Наиболее постоянный комплекс донных диатомовых - *Synedra vaucheriae var.*

capitellata, Cymbella cistula, C. ventricosa – дает обильное развитие везде, где отсутствуют заросли макрофитов и грунт составляют камни, на которых водоросли дают пышные обрастания, особенно в начале лета. К этому ядру прибавляется *Achnanthes minutissima*, *Cocconeis placentula*, высокое обилие последнего отмечено в зарослях урути, рдеста и кладофоры. Кроме этого, локальные вспышки на отдельных станциях дают различные виды. Так, представители рода *Fragilaria* приурочены к мелководью (глубина 0,5-I м), *Tabellaria flocculosa* – к зарослям рдеста, *Ceratoneis arcus* и *Didymosphenia geminata* развиваются в прибойной зоне.

Мощно развитые пленки обрастаний диатомовых под влиянием прибоя нередко отрываются от субстрата и в большом количестве плавают по поверхности воды. В результате разрушения этих пленок формы обрастаний постепенно погружаются в толщу воды, обогащая планктон бентосными компонентами.

Таким образом, своеобразие Телецкого озера состоит в том, что несмотря на громадные размеры озера и исключительную переуглубленность озерной ванны, интенсивное развитие донных диатомовых и постоянное действие ветров обусловливает то громадное влияние, которое бентос оказывает на состав планктона. Если качественное преобладание случайнопланктических компонентов над типичнопланктическими в планктоне целого ряда водоемов является установленным фактом, то количественное преобладание первых форм на некоторых станциях открытой части водоема с максимальными глубинами отмечено здесь впервые /9/.

Основные черты развития водорослей, характерные для Телецкого озера, отмечены, несмотря на ограниченные сборы, и для большинства остальных обследованных озер Алтая. В озерах бассейна р.Катуни /5/, окрестностей оз. Телецкого /4,8/, бассейна р.Чулышман /I0-I2/ выявлены качественная и количественная бедность фитопланктона, которая усиливается с нарастанием высоты положения озера над уровнем моря, преимущественно диатомовый характер водорослевого населения, большая примесь бентосных форм в планктонных группировках озер.

Сведения по составу и развитию водорослей в крупных реках Алтая, Катуни и Бии очень скудны и получены на основании обработки однократных сборов. В р.Катуни близ курорта Чемал в июле 1948 г.

было найдено 67 видов водорослей /13/. В пробах планктона встречались обрывки зеленых нитчаток, веточки *Hydrurus foetidus Chantransia hermanii*, пустые створки диатомовых водорослей и большое количество минеральных частиц. Сборы планктона в июле 1949 г. в нижнем течении р.Катуни (близ дер.Катунская) также подтвердили его бедность и большое участие в его сложении форм дна и обрастаний, принесенных течением /14/.

Бентос в Катуни представлен различными обрастаниями водорослей на скалах и камнях, а также фитофильными группировками, обитающими в скоплениях мхов. Пленки и дерновинки, растущие на камнях, образованы синезелеными *Microcoleus sp.*, *Phormidium subfuscum var. joannianum*, *Ph. retzii*, *Ph. uncinatum* и др. Среди мхов обитали разнообразные диатомовые /13/. В нижнем течении р.Катуни песчано-галечные грунты заселены диатомовыми водорослями: *Diatoma vulgare*, *Cymbella ventricosa*, *Gomphonema olivaceum*, *Synedra goulardii* и др. /4/. В обрастаниях на бакенах встречались небольшие скопления *Oscillatoria amoena*, нити *Ulothrix zonata* и диатомовые водоросли /15/.

Небольшие сведения по водорослям р.Бии близ её истока из Телецкого озера получены Телецкой экспедицией. В бентосе найдены диатомовые водоросли, характерные для быстро текущих порожистых рек: *Ceratoneis arcus*, *Diatoma hiemale var. mesodon*, а также виды доминирующие в бентосных группировках озера: *Synedra vaucheriae var. capitellata*, *Cymbella cistula*, *C. ventricosa* /9/. Летом 1949 г. в нижнем течении р.Бии у г.Бийска в обрастаниях камней определено 47 видов, преимущественно диатомовых, водорослей, из них наиболее часто встречались *Ceratoneis arcus Didymosphenia geminata*, *Cymbella ventricosa*, виды *Achnanthes*. Характерным компонентом обрастаний камней является *Ulothrix zonata*. Население галечно-песчаного грунта, по сравнению с каменистым, значительно обеднено количественно и качественно, но, на песчаном грунте выявлено 16 видов диатомовых водорослей, встреченных единично /14/. На бетонных плитах в июле 1963 обрастания были развиты слабо. Зеленоватый налет образовали *Ulothrix zonata*, *Stigeoclonium tenue*, *Oedogonium sp.*, буроватый рыхлый наилок состоял из диатомовых водорослей: *Cymbella ventricosa*, *C. affinis*, *C. tumida*, *Gomphonema olivaceum*, *Nitzschia dissipata* /15/.

Планктонные пробы, взятые А.И.Якубовой на нижнем участке р.Бии, были очень бедны, тем не менее в небольшом количестве (менее I тыс. кл./л) здесь появились планктонные диатомовые: *Cyclotella meneghiniana, Asterionella formosa, Melosira ital., Fragilaria sp.* Кроме диатомовых, наблюдались представители золотистых, динофитовых и зеленых водорослей: *Dinobryon divergens, Synura uvella, Peridinium sp., Eudorina elegans, Cosmarium subcrenatum.* Встречались в планктоне и створки донных водорослей /I4/.

Более подробно изучен состав альгогруппировок в малых речках, среди которых обследованы притоки Телецкого озера /9/, р.Чульча и её притоки /I0/, р.Кара-Чумыш и её притоки /I6/, притоки р.Катунь в районе курорта Чемал /I3/, р.Белокуриха /I7/, речки бассейна р.Кии /I8/. Для всех этих небольших рек отмечается полное отсутствие растительного планктона и интенсивное развитие бентосных группировок. Наиболее характерными группами альгогруппировок в быстротекущих речках являются прикрепленные формы на голых камнях: *Hydrurus foetidus, Ulothrix zonata, Didymosphenia geminata, Synedra goul.* виды родов *Chamaesiphon Homoeothrix* и др. Большое распространение имеют также фитофильные группировки в зарослях мхов и скоплениях нитчаток, где разнообразны диатомовые водоросли, в том числе специфичные формы обрастаний из родов *Cocconeis, Epithemia, Cymbella, Gomphonema* и др. На участках с пониженной скоростью, в заливах на заиленных камнях обитают донные виды родов *Navicula, Nitzschia, Achnanthes, Surirella*.

Лимитирующим фактором развития водорослей в горных реках при прочих равных условиях (быстрое течение, низкая температура воды) является мутность воды. Большое количество взвешенных веществ препятствует проникновению в воду света, необходимого для фотосинтеза растений. Полное уничтожение водорослевых группировок после ливневых паводков, несущих большое количество мути, неоднократно наблюдалось нами при изучении водорослей горных рек. Но через некоторое время после паводка осевшая муть при осветленной воде стимулирует развитие водорослей, при этом происходит значительная перестройка состава и структуры альгогруппировок.

Специальное изучение влияния загрязнения горных рек терригенной взвесью на структуру альгогруппировок проведено нами совместно с В.И.Ермолаевым на речках Кузнецкого Алатау.

Одна из обследованных рек - Кундустуюл - на отрезке выше района вскрышных работ носит характер типичной быстротекущей горной речки с чистой холодной водой (t^{o} в течение июля-сентября менялась от 9,8^{o} до 12,6^{o}C) и галечно-валунным незаиленным дном. Ведущий комплекс альгогруппировок представлен типичными криореофилами, преимущественно эпилитами: *Hydrurus foetidus, Homoeothrix symplex, Chamaesiphon polonicus* которые как и сопутствующие: *Gomphonema bohemicum, G. lanceolatum, Cymbella perpusilla, Chamaesiphon incrustans, Xenococcus kerneri* были специфичны для этого участка. В состав доминантов входили также *Diatoma hiemale var. mesodon, Meridion circulare, Cymbella sinuata* на загрязненных участках резко снижающие свое обилие. Всего на этом участке выявлено 77 видов, среди которых преобладали диатомовые (70,1%).

Нарушение русла с одновременным внесением в реку терригенной взвеси изменило её гидрологический и температурный режимы. Снижение скорости течения, большое заиление; увеличение температуры воды (13,2^{o}-19,4^{o}C) вызвали перестройку состава и структуры альгогруппировок. Общий состав водорослей увеличился до 140 видов при сохранении роли диатомовых (73,5%). Эпилитные комплексы заменились эпипелитными (обитатели поверхностных слоев ила) и эпифитными (обрастания растений). Криореофилы исчезли, в состав доминантов вошли умереннотепловодные виды с более широкой экологической амплитудой: *Melosira varians, Microspora tumidula, Navicula salinarum var. intermedia, Cimbella tum.* Увеличилась роль видов рода *Navicula* - характерных обитателей заиленных грунтов. Влияние большого количества терригенной взвеси распространяется и на участок р.Бол. Кундат ниже впадения р.Кундустуюл. Эти данные показывают, что небольшие горные речки резко реагируют на изменение экологических условий, при этом особенно чувствительны группировки, сложенные специфичными для горных водоемов стенобионтными видами.

Таким образом, одной из гидробиологических особенностей речек является отсутствие в них планктона водорослевых сообще-

ств, обитающих в толще воды и особенно свойственных равнинным рекам. В то же время горные водоемы имеют существенные потенциальные возможности, необходимые для формирования фитопланктонных группировок. Примером этого является Кара-Чумышское водохранилище, созданное на р.Кара-Чумыш. Изучение фитопланктона водохранилища и питающих его рек показало, что по сравнению с реками, где планктонные группировки имели бедный количественный и качественный состав, в водохранилище сформировался богатый и разнообразный фитопланктон, характерный для водохранилищ эвтрофного типа. В годы обследования водохранилища - в 1956 г. /16/ и 1962 г. /19/ - в нем наблюдалось интенсивное "цветение" воды, вызванное синезелеными (*Aphanizomenon flos-aquae*) и диатомовыми (*Asterionella formosa*), типичными планктонными компонентами.

Краткие сведения по составу макрофитов Алтайских водоемов приводятся в работах, посвященных общелимнологической /2,11,12, 20,21/ или гидроботанической характеристике водоемов /9,10,13/.

Специальные исследования макрофитов Алтая проведены В.И. Ильиным /22/. Наблюдения на 28 озерах в различных высотных поясах Алтая выявили 72 вида макрофитов. Установлено, что с увеличением высоты над уровнем моря беднеет видовой состав и выпадают отдельные экологические группы, наиболее постоянна из которых группа погруженных и прикрепленных ко дну растений. Растительные группировки просты по строению, часто монодоминантные, с краевым, пятнистым или сплошным типом зарастания. Зональное распределение растительности, свойственное равнинным водоемам, в горных условиях часто нарушается. Выделяются тростниковые, урутьевые, рдестовые, горцовые, роголистниковые, водяноореховые озера. Наряду с сосудистыми растениями, в зарастании озер большую роль играют харовые водоросли, роль которых возрастает с увеличением высоты. У пределов высотного распределения макрофитов (2200-2600 м над ур.м.) харовые формируют пояс нителловых озер /22/.

Водная растительность в быстротекущих горных речках развита очень слабо. В речках бассейна р.Чульчи отмечены *Sparganium sp.*, *Potamogeton alpinus*, *Callitriche autumnalis*, *Ranunculus sp.*, *Hippuris vulgaris*, *Fontinalis sp.* /10,11,21/. В р.Катуни и её притоках встречены водные мхи и лишайник *Collema ramenskii*

/13/. В обследованных нами речках Кузнецкого Алатау к заливам приурочены заросли *Nardosmia*, в Салаирских речках обитает *Veronica beccabunga*. Большое распространение в быстротекущих ручьях имеет *Fontinalis sp*. Широкой полосой по руслу ручьев и их влажным берегам растет *Caltha palustris*.

Кроме сосудистых водных растений, водных мхов и харовых водорослей, в горных речках нередко встречаются массовые скопления нитчаток: *Cladophora*, *Ulothrix*, *Spirogira* и других. Заросли высших водных растений и скопления нитчаток представляют благоприятную экологическую нишу для развития прикрепленных и неприкрепленных форм микроскопических водорослей. Наличие макрофитов в водоеме обязательно увеличивает состав его альгофлоры.

Для горных водоемов юга Западной Сибири по данным составленного нами каталога /23/ (1984) известно более 700 видов водорослей. Характерным признаком является преобладание диатомовых водорослей (44,3% общего состава), что подтверждается их наибольшим разнообразием в основных типах водоемов: реках (59,9%) озерах (60,8%) и участием в качестве доминантов в сложении фитобентоса - основной растительной группировки горных водоемов. В составе доминантов альгогруппировок горных речек и озер представлены, как показано выше, специфичные стенобионтные виды. Как правило, это ксено- и олигосапробы - показатели "чистой воды", активно реагирующие на изменение экологических условий в водоеме.

Литература

1. Скворцов Б.В. Материалы по флоре водорослей Азиатской части СССР. I. О фитопланктоне оз. Телецкого // Журн. Русс. ботан. о-ва при АН. - 1930. - Т. 15, вып. 1 - 2. - С. 91 - 92.

2. Лепнева С.Г. Исследование Телецкого озера летом 1928 года // Изв. Гос. Гидролог. ин-та. - 1929. - Т. 25. - С. 105 - 110.

3. Попова Т.Г. Итоги изучения низших растений в Западной Сибири // Развитие биологической науки в Сибири за 50 лет. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1968. - С. 35 - 51.

4. Воронихин Н.Н. Фитопланктон (excl. Bacillariales) горных озер в окрестностях озера Телецкого // Исследования озер СССР. - Л.: Гос. гидролог. ин-т, 1933. - Вып. 3. - С. 97 - 105.

5. Воронихин Н.Н. Фитопланктон озер Катунских Альп // Там же. - 1935. - Вып. 8. - С. 247 - 253.

6. Воронихин Н.Н. Микрофитобентос Телецкого озера и некоторых притоков го // Тр. Биол. ин-та АН СССР. Сер. 2. Споровые растения (1938). - 1940а. - Вып. 4. - С. 237 - 245.

7. Воронихин Н.Н. Фитопланктон Телецкого озера // Там же. - 1940б. - Вып. 4. - С. 223 - 235.

8. Порецкий В.С. Диатомовые горных озер окрестностей Телецкого озера (Алтай) // Исследования озер СССР. - Л.: Гос. гидролог. ин-т, 1933. - Вып. 3. - С. 107 - 120.

9. Порецкий В.С., Шешукова В.С. Диатомовые Телецкого озера и связанных с ним рек // Диатомовый сборник. - Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1953. - С. 107 - 172.

10. Попова Т.Г. Фитопланктон водоемов бассейна реки Чульчи // Тр. Том. ун-та. - 1950. - Т. 111. - С. 93 - 104.

II. Иоганзен Б.Г. К типологии водоемов бассейна р. Чульчи и некоторые соображения о возможностях рыборазведения в них // Тр. Томск. ун-та. - 1950. - Т. III. - С. 143 - 150.

I2. Иоганзен Б.Г. К гидробиологии водоемов бассейна реки Шавлы (Восточный Алтай) // Уч. зап. Томск. гос. ун-та. - 1952. - Т. 18. - С. 55 - 65.

I3. Возженникова Т.Ф. Водоросли р. Катунь и ее притоков в районе курорта Чемал // Изв. СО АН СССР. - 1958. - № 8. - С. 114 - 125.

I4. Якубова А.И. Основные черты водорослевой растительности реки Оби в ее верхнем течении // Тр. Биол. ин-та СО АН СССР. - 1961. - Вып. 7. - С. 65 - 79.

I5. Левадная Г.Д. Водорослевые обрастания в верхней Оби // Водоросли и грибы Сибири и Дальнего Востока. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1970. - Ч. I (3). - С. 58 - 65.

I6. Попова Т.Г. Фитопланктон Кара-Чумышского водохранилища // Кара-Чумышское водохранилище как источник питьевого водоснабжения. - Новосибирск: Новосиб. науч.-исслед. санитарн. ин-т, 1959. - С. 25 - 38.

I7. Куксн М.С. Диатомовые водоросли р. Белокурихи (Алтай) // Новости географии и систематики растений Сибири. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1973. - С. 98 - 105.

I8. Сафонова Т.А. К флоре водорослей водоемов бассейна верхнего течения р. Кия (Кузнецкий Алатау) // Новые данные о фитогеографии Сибири. - Новосибирск: Наука, Сиб.. отд-ние, 1981. - С. 4 - 16.

I9. Куксн М.С., Удилова Т.С. о "цветении" воды Кара-Чумышского водохранилища в 1962 г. // Водоросли и грибы Западной Сибири. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1964. - Ч. I. - С. 97 - 107.

20. Иоганзен Б.Г. Из поездки к истоку Чулышмана // Тр. Биол. НИИ Томск. ун-та, - 1939. - Т. 4. - С. 218 - 220.

2I. Ногина Л.С. Водные и болотные растения р. Чульчи // Тр. Томск. ун-та. - 1950. - Т. III. - С. 87 - 92.

22. Ильин В.В. Макрофиты озер Алтая: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. - Томск, 1984. - 18 с.

23. Сафонова Т.А. Флора водорослей, ее особенности и роль в биологической продукции водоемов Сибири // Биологические ресурсы внутренних водоемов Сибири и Дальнего Востока. - М.: Наука, 1984. - С. 108 - 117.

Глава 2
РТУТЬ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОГО ПОВЕДЕНИЯ В ВОДЕ КАТУНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

И.С.Ломоносов, А.О.Шепотько

Строительство ГЭС и создание водохранилищ в горных районах нашей страны поставило проблему изучения возможных последствий затопления рудных объектов и, как следствие - прогнозирование поведения токсичных металлов и их соединений в природных водах, донных отложениях и биоте вновь создаваемых водоемов.

Наиболее ярким примером возникшей в последние годы необходимости таких эколого-геохимических исследований, является проект строительства Катунской ГЭС в Горном Алтае, где широко известны ртутно-рудные зоны.

Прогнозирование последствий затопления водами р.Катуни ртутных рудопроявлений требует знаний возможных изменений ртутьсодержащих минералов и оценки поведения ртути в условиях водохранилища.

Принципиальным положением такой оценки является установление форм водной миграции токсичных элементов, среди которых ртуть занимает одно из первых мест.

В пределах Горного Алтая, где проектируется строительство Катунской ГЭС, расположены две крупные ртутно-рудные зоны: в области резкорасчлененного высокогорного и среднегорного Горного Алтая расположена Курайская, а расчлененного, среднегорного и холмистого низкогорного предгорья - Сарасинская зоны. Последняя находится на площади, где намечается формирование водохранилища.

Становление ртутной минерализации здесь связывается с подновлением долгоживущих зон глубинных разломов. Сарасинская ртутная зона на севере пересекает водосбор р.Сарасы и протягивается на юг до р.Урсул, т.е. прослеживается в левом борту р.Катунь вдоль всего бассейна Катунской ГЭС.

Важно подчеркнуть, что расчлененный среднегорный рельеф Са-

расинской зоны, высокая трещиноватость пород при широком развитии процессов карстообразования, обеспечивают основное питание подземных вод в пределах площади их распространения, а близость предгорий и равнины определяет наличие транзитного подземного стока. Установлена также гидравлическая связь вод зон трещиноватости и разрывных нарушений с водами элювиально-пролювиальных и аллювиальных отложений.

В Сарасинской зоне содержание ртути в горных породах при кларке земной коры $8,3 \cdot 10^{-6}$ составляет $4 \cdot 10^{-6}$–$2 \cdot 10^{-5}$%. Повышенные её количества ($2 \cdot 10^{-5}$%) приурочены к порфиритам онгудайской и известнякам терентьевской свит, порфиритам, песчаникам, алевролитам баратальской и известнякам каячинской свит. Наиболее высокие (до $1 \cdot 10^{-4}$%) содержания ртути отмечаются для доломитов и известняков баратальской свиты, что связано с широким развитием в этих отложениях первичных ореолов её рассеяния. Фоновые содержания ртути в породах Сарасинской зоны по обобщенной выборке составляют $1 \cdot 10^{-5}$%, что на порядок выше, чем в породах области сочленения Кузнецкого Алатау и Кузбасса. В рудных телах Сарасинской зоны средние содержания ртути составляют $8,8 \cdot 10^{-2}$%.

В основу характеристики природных вод района строительства Катунской ГЭС нами положены наиболее полные данные, имеющиеся на сегодняшний день *) по содержанию ртути в горных породах и природных водах Горного Алтая. Средние содержания компонентов в подземных водах района приведены в табл. 1 /1/, из которой следует, что в водах существенно карбонатных отложений общая минерализация (530 мг/л) больше, чем в водах зоны трещиноватости эффузивно-осадочных отложений (430 мг/л). Отличие это является существенным и определяется содержанием кальция, магния, гидрокарбонат и сульфат-ионов.

Из микрокомпонентов повышенные значения в водах существенно карбонатных отложений имеет ртуть, в то время как в водах эффузивно-осадочных отложений отмечаются повышенные содержания

*) Речь идет о данных, имевшихся до начала выполнения работ по программе "Прогнозирование поведения ртути и других токсичных элементов в бассейне р.Катунь и зоне затопления Катунской ГЭС", начатых в СО АН СССР с 1988 года (Прим. редактора).

Таблица I

Среднее содержание макро- и микрокомпонентов в подземных водах Курайской и Сарасинской зон Горного Алтая по Ю.Г.Копыловой /I/

Ртутная зона		Курайская	Сарасинская I	Сарасинская 2
Содержание, мг/л	CO_2	7,4	9,2	I0,9
	SO_4^{-2}	23	-	8
	HCO_3^-	I93	268	34I
	CI^-	3,7	I2,4	II,2
	$Na^+ + K^+$	I8	59	58
	Ca^{+2}	26	36	39
	Mg^{+2}	29	42	63
Общая минерализация, мг/л		283	430	530
Содержание, мкг/л	Hg	0,5	0,55	0,95
	As	I,9	6,4	0,6
	Pb	0,I	0,9I	0,5
	Cu	0,4	0,6	0,5
	Zn	2,5	I3,5	22
	Ba	6,3	I2	I2
	Sr	0,2	I0	20
	Mn	2,6	72,4	52,5

Ртутные зоны представлены водами:

Курайская - карбонатных, карбонатно-терригенных отложений, pH =7,6; 66 проб;

Сарасинская I - эффузивно-осадочных пород; pH = 7,7; I03 пробы;

Сарасинская 2 - существенно карбонатных отложений, pH = 7,8; I40 проб.

других элементов. Установлено, что при движении вод от региональных областей питания бассейна трещинных вод Горного Алтая в Курайской зоне к области разгрузки в Сарасинской зоне, т.е. в районе будущего водохранилища, среднее содержание макро- и микрокомпонентов увеличивается почти вдвое.

Район р.Сарасы в целом характеризуется широким развитием водных потоков рассеяния ряда химических элементов, при этом часть элементов в водах определяется повышенными их содержаниями в горных породах, а другие являются показателями ртутной минерализации. Следует отметить повышенное содержание мышьяка в воде, что связано с известной в районе мышьяковистой минерализацией, расположенной в пределах зон ртутной минерализации. Увеличение содержания ртути в водах, отмечается на участках известных месторождений и рудопроявлений, а также при приближении к руслу р.Сарасы. Последнее объясняется разгрузкой здесь вод, залегающих под эффузивно-осадочными отложениями девона, общим увеличением интенсивности ртутной минерализации в долине р.Сарасы, а также с обогащением вод ртутью за счет киновари в русловых и аллювиальных отложениях.

В бассейне р.Сарасы известно 4 небольших по масштабу ртутных месторождения и порядка 20 рудопроявлений, приуроченных к Сарасинской зоне разломов. Наиболее крупным является месторождение лога Сухонького. Здесь ртутная минерализация представлена карбонатно-киноварным минеральным типом. Рудовмещающими являются доломитизированные известняки. Минеральная ассоциация киноварная, реальгар-киноварная и аурипигмент-реальгаровая. Кроме того отмечается флюорит, арсеносидерит, сера, землистая киноварь. Тенденция к непрерывному возрастанию с увеличением содержания ртути в породе, отмечается для меди, бора, никеля, бария, ванадия, стронция и алюминия. На участке дренажа этого месторождения в водах происходит увеличение концентраций ртути. Так, по ручью Терентьева отмечаются водные потоки рассеяния ртути с содержанием I,6-4,33 мкг/л; 0,8-2,2; 0,7-4,2; 0,45-9,0 мкг/л, которые сопровождаются водными потоками сурьмы, серебра, стронция, свинца, никеля.

В природных водах зон ртутной минерализации Горного Алтая среднее содержание ртути находится выше предела допустимых кон-

центраций (ПДК-0,5 мкг/л) и составляет от 0,55 до 0,95 мкг/л. Наиболее низкие средние содержания ртути (0,55 мкг/л) характерны для вод зоны трещиноватости эффузивно-осадочных отложений, а наиболее высокие - существенно карбонатных отложений Сарасинской зоны. В пределах перспективных и известных участков ртутной минерализации среднее содержание ртути в подземных водах составляет от 2 до 5,6 мкг/л. Повышенные содержания ртути (3,I-4,7 мкг/л) отмечались в верховодке и в водах эловиально-делювиальных отложениях западного склона Кузнецкого Алатау и в предгорной равнине Кузбасса. Здесь следует отметить, что концентрации растворенной ртути в незагрязненных поверхностных пресных водах (незагрязненные реки и озера Канады, Полярные льды Гренландии и т.д.) колеблются от 0,002 до 0,I мкг/л , в воде оз.Байкал среднее содержание ртути 0,024 мкг/л, а в речных водах мира в целом 0,07 мкг/л.

Ртуть поступает в окружающую среду различными путями. В мире существуют районы естественного загрязнения вод и донных осадков ртутью (например, залив Хонда, Филиппины /2/), возникающие за счет выветривания горных пород, вулканической деятельности и т.д. Однако, основную роль в загрязнении окружающей среды играет человек и его производственная деятельность /3-7 и др./.

На Акташском ртутном месторождении /3/, расположенном в верховьях р.Катунь, установлено содержание ртути в отдельных пробах подземных вод в количествах от I,4 до 6,5 мкг/л. При этом большинство проб содержало 2 мкг/л ртути. Исключение представляет аномально высокое содержание ртути в пробе ископаемого льда (65 мкг/л), которое объясняется авторами концентрацией в многолетней мерзлоте обогащенных ртутью вод зон окисления. Очень высокими содержаниями ртути отличаются промышленные воды трубчатых печей (до 6 000 мкг/л), стекающие в поверхностные водостоки рек Ярлу-Айрог /3/.

С целью оценки поведения ртути при взаимодействии её минералов с водой, рассмотрения механизма извлечения ртути и основных форм, в которых она находится в речной воде, нами с помощью программного комплекса "Селектор" /8/ были рассчитаны равновесия в системе киноварь-речная вода гидрокарбонатного кальциево-

го состава с минерализацией 160 мг/л и содержанием растворенного кислорода 10 мг/л. Содержание ртути в воде принималось равным 0,5, 0,95 и 3,0 мкг/л, что соответствует её природному содержанию в водах региона. Киноварь выбрана как основной представитель ртутной минерализации. Термодинамические данные всех возможных в решении компонентов взяты из справочников /9/ *).

Рассматривалась закрытая система при температуре 298 К. Валовый состав речной воды соответствует среднегодовому химическому составу воды р.Катуни. На рис. 1 представлены результаты физико-химического моделирования системы: аэрированная речная вода (10 мг O_2/1 000 г H_2O) - киноварь в логарифмической шкале. На рис. 2 в полулогарифмической шкале представлены результаты физико-химического моделирования системы киноварь ($3{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль) - кислород в присутствии 1000 г речной воды.

Как видно из рис. 1 и 2, решающее влияние на протекающие в системе процессы и распределение основных ионных форм ртути оказывает растворенный в воде кислород. С целью анализа результатов моделирования рассмотрим три области, характеризующиеся различными значениями.

Область Eh = 0,75 В (рис. 1) характеризуется наличием в воде растворенного кислорода. Основными ионными формами ртути являются $Hg(OH)_3^-$ и $Hg(OH)_2^0$, твердых фаз нет. В области Eh = 0,45 В (рис. 2) растворимость ртути изменяется от $5 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 162 \cdot 10^{-4}$ моль/1 000 г H_2O. Основными формами ртути в растворе являются $Hg(OH)_3^-$ и $Hg(OH)_2^0$. Кроме этого в равновесии находятся твердые фазы, элементарная ртуть Hg^0 и карбонат ртути Hg_2CO_3. Область Eh = -0,15 В (рис. 1 и 2) характеризуется сосуществованием трех фаз - водного раствора, киновари и элементарной ртути. Основным ртутьсодержащим компонентом водного раст

*) В этих расчетах не учитывается наличие в воде органических комплексообразователей (типа гуминовых и фульвокислот). Известно (см. , например, /28/), что в природных поверхностных водах практически вся растворенная ртуть входит в состав комплексов с этими органическими веществами. - Прим. редактора.

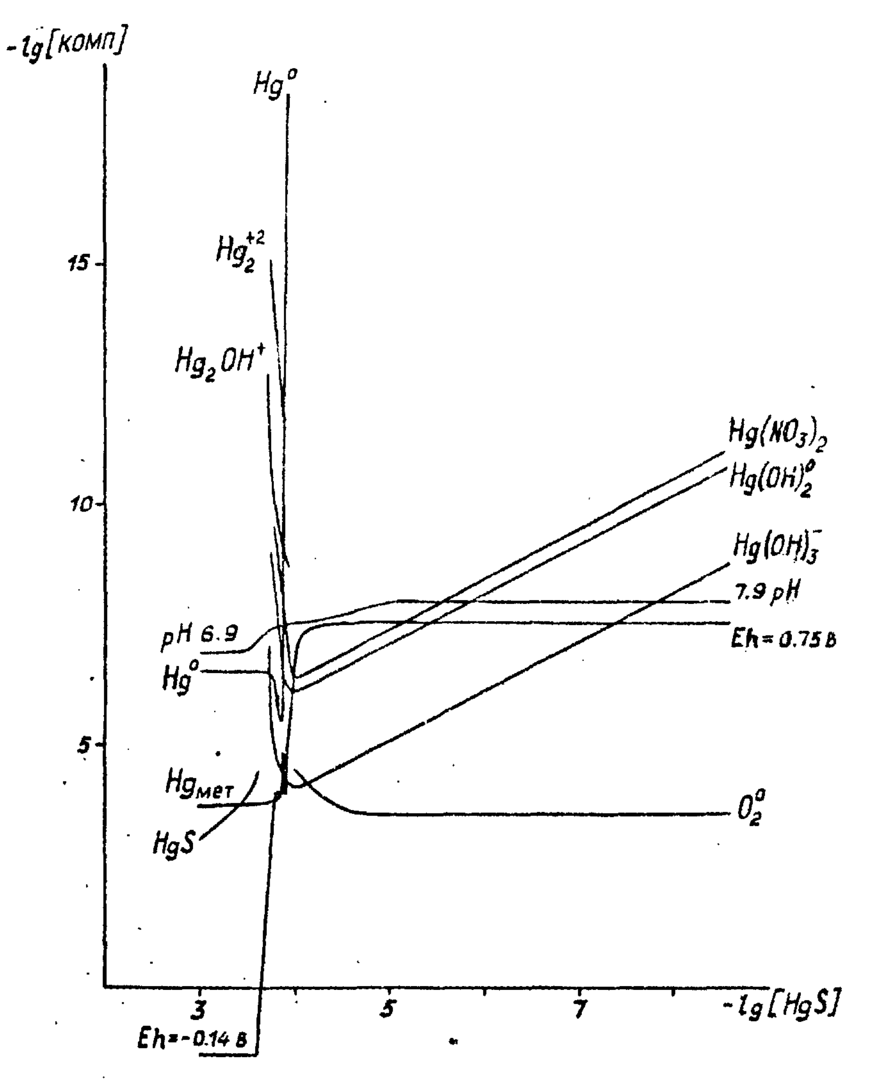


Рис. 1. Распределение ионных и нейтральных форм ртути в системе киноварь (10^{-8} - 10^{-2} моль) - аэрированная речная вода (10 мг O_2/1000 г H_2O).

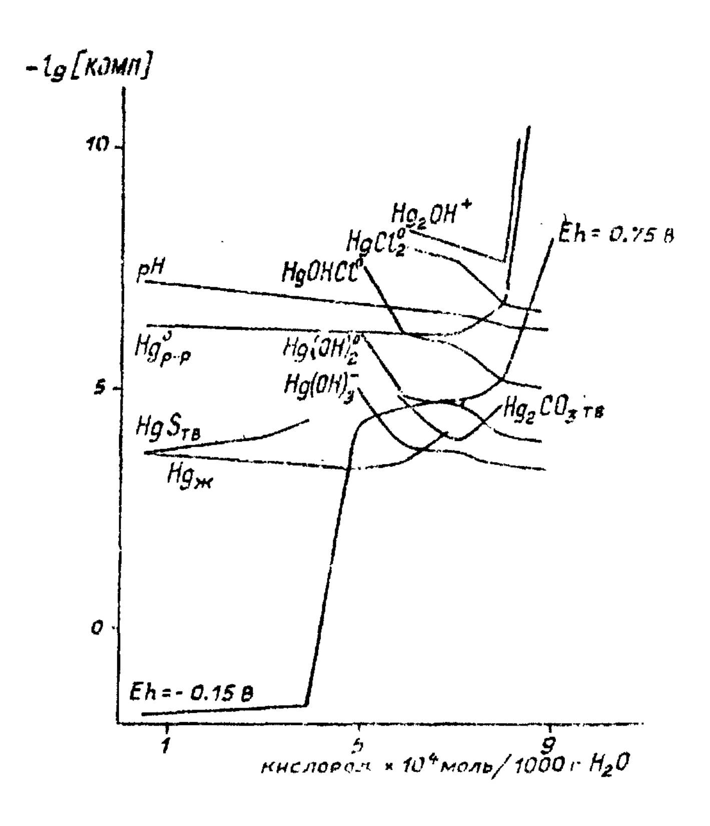


Рис. 2. Распределение ионных и нейтральных форм ртути в водном растворе и сосуществующие твердые фазы в системе киноварь ($3,2 \cdot 10^{-4}$ моль) - кислород в присутствии 1000 г речной воды.

вора является Hg^0, растворимость которой постоянна и равна $2{,}99 \cdot 10^{-7}$ моль/1 000 г H_2O.

Таким образом, существование трех зон с различным значением окислительно-восстановительного потенциала свидетельствует о протекании трех процессов, обусловленных соотношением киновари и кислорода. При недостатке кислорода в воде следует ожидать равновесия, характеризующегося значением Eh = -0,15 В, которому отвечает процесс окисления киновари, представленный в виде:

$$HgS + 1.5\,O_2 \rightleftharpoons Hg^0 + SO_4^{-2} + 2H^+$$

Область Eh = 0,45 В, по-видимому, обязана своим существованием протеканию нескольких параллельных процессов окисления металлической ртути с образованием Hg^{+2}, Hg^{+} и последующим окислением Hg^{+} до Hg^{+2}. Таким образом, механизм разрушения киновари, растворимость и формы нахождения ртути в речной воде определяются содержанием в ней кислорода.

В данной работе мы остановились только на механизме процессов, которые будут протекать при взаимодействии киновари с речной водой. При этом вопрос о максимально возможной растворимости киновари не рассматривался, поскольку протекание в системе киноварь – кислород окислительно-восстановительных процессов приводит к образованию ионных форм ртути, растворимость которых велика.

Полученные нами данные полностью подтверждаются результатами исследования минеральных ассоциаций в зоне окисления ртутных месторождений, в которых обнаружены минералы, обладающие значительно более высокой растворимостью по сравнению с киноварью /10/: каломель (0,5 мг/л), оксид ртути (43 мг/л) и металлическая ртуть (39 мг/л).

Существенное влияние на переход элементов из горных пород в растворенное состояние, наряду и одновременно с процессами растворения карбонатов и гидролиза алюмосиликатов оказывает наличие в водах агентов-комплексообразователей и растворенного органического вещества (низкомолекулярных и фульвокислот), воздействие которых на разрушение минералов в ряде случаев сильнее, чем воздействие минеральных кислот. Так, Г.М.Варшал /11/ на примере изучения системы $HgO \cdot nH_2O$ – фульвокислота показано, что с ростом концентрации фульвокислоты в системе растворимость крас-

ной окиси ртути возрастает в 20 раз. В связи с этим стоит отметить, что ртуть образует стабильные комплексы с различными органическими, особенно серосодержащими лигандами. Растворенная ртуть связана с фракцией органических соединений с молекулярной массой 500-100 000. В незагрязненных природных водах преобладают фракции с молекулярной массой менее 500 /12/. В более поздних исследованиях /11/ молекулярно-массового распределения фульватных комплексов ртути (П) методом фракционирования на колонках сефадексов установлено, что до 71% общего количества металла связано с фракцией, характеризующейся молекулярной массой более 1000. Высокому обогащению вод ртутью способствует взаимодействие вод с почвами, которые являются отличными сорбентами. Сорбция ртути наиболее интенсивно происходит в гумусовом горизонте, но при последующем перераспределении элементов ртуть выносится в иллювиальный горизонт, где и концентрируется её основное количество в глинистой фракции /13/.

Одним из факторов разрушения минералов является биологическое выщелачивание и окисление в результате деятельности бактерий /10,14,15/, особенно в зонах сульфидной минерализации, которая в Горном Алтае представлена в основном киноварью, сульфидами железа, меди, цинка и других элементов. Окисление сульфидов происходит под влиянием вод, содержащих даже малые количества комплексообразователей.

Основная роль отмечаемого в водах сульфидных месторождений вида *Th. ferrooxidans* сводится к регенерации сильного природного окислителя - сульфата железа (Ш), окисляющего сульфиды до элементарной серы, которая далее окисляется до серной кислоты бактериями *Th. thiooxidans*, *Th. thioparus* Установлено, что в присутствии бактерий сульфидные минералы окисляются значительно быстрее, чем химическим путем .

Ю.Г.Копыловой /1/ ранее было показано, что в поровых растворах зоны окисления Акташского ртутного месторождения развиты *Th. ferrooxidans* , а также денитрофицирующие и гетеротрофные аэробные бактерии. В гравитационных водах зоны трещиноватости карбонатнотерригенных отложений в Сарасинской зоне содержание микроорганизмов меньше, но все же отмечаются аэробные гетеротрофные преимущественно неспоровые, и анаэробные бактерии, а ...

же *Th. thioparus* сульфат-восстанавливающие, *Th. denitrificans* и железобактерии. Наличие их в водах свидетельствует о протекании под их влиянием процессов окисления сульфидов до сульфатов, о возможном присутствии здесь сероводорода, о разрушении соединений железа, сложной и простой органики. При этом формируются гидрокарбонатно-сульфатные, реже сульфатно-гидрокарбонатные, преимущественно кальциевые, иногда магниевые воды, с повышенным содержанием микроэлементов, иногда свободной углекислоты и сульфат-иона.

Несмотря на то, что экспериментально доказана возможность перехода ртути в воду до 400 мкг/л /16/, в природных условиях редко отмечаются содержания ртути в водах более 3 мкг/л, что объясняется высокой склонностью ртути к адсорбции. Хорошими сорбентами ртути являются илистый материал водных потоков, почвы, гидроксиды марганца, железа, алюминия, глинистые сланцы, алевролиты, углистые породы и другие образования, имеющие в своем составе тонкодисперсные материалы и органическое вещество. Степень связывания зависит от pH, солености, Eh, присутствия органических лигандов в водной среде и метода выделения взвешенных форм из раствора. По данным Рамамурти /17/ весовая концентрация ртути на взвешенных частицах может в 10^5 раз превышать весовую концентрацию в растворе. В воде р.Дунай на взвешенном веществе обнаруживается от 30 до 80% ртути, находящейся в речной воде /18/. Максимальное значение эта величина достигает летом в период интенсивного развития планктона.

Однако, существует ряд других данных. Так, по данным Бенеша с соавторами /19/ доля взвешенных форм ртути в озерной воде (использовано центрифугирование) составляет 10-13%. В обзоре /4/ отмечено, что ртуть на 80% переносится в растворенном состоянии и только на 15-19% на взвешенном веществе. В воде Лигурийского моря /20/ взвешенная форма ртути составляет 9,5% от растворенной, причем, коэффициент накопления ртути взвешенным веществом зависит от содержания растворенной формы ртути в среде и с увеличением концентрации ртути в воде убывает.

Данные исследования форм нахождения ртути в водах Сыр-Дарьи, Аму-Дарьи и Аральского моря, проведенного в Институте ядерной физики АН УзССР /21,22/ с использованием широкого набора методов

разделения этих форм: ультрафильтрации, центрифугирования, электродиализа, сорбции на сорбентах различной природы приведены в табл. 2. Концентрацию металлов в пробах определяли методом нейтронно-активационного анализа.

Таблица 2

Формы нахождения ртути в поверхностных водах Средней Азии /21/

Место отбора проб	Форма нахождения	Hg ,%
р.Сыр-Дарья	Взвесь ⩾ 0,45 мкм	2,5
	Взвесь ⩾ 0,12 мкм	2,8
	Катионная	41,6
	Нейтральная и коллоидная	29,6
	Анионная	23,9
р.Аму-Дарья	Взвесь ⩾ 0,45 мкм	13,8
	Взвесь ⩾ 0,12 мкм	10,4
	Катионная	20,3
	Нейтральная и коллоидная	33,6
	Анионная	21,8
Аральское море	Взвесь ⩾ 0,45	2,1
	Взвесь ⩾ 0,12	2,8
	Катионная	41,6
	Нейтральная и коллоидная	29,6
	Анионная	23,9

Следует отметить, что по данным, приведенным в табл.2, в водах несколько завышено количество катионных форм. Авторы объясняют этот факт природой катионных образований: положительно заряженными псевдоколлоидными формами, металлоорганическими соединениями. Не исключено присутствие каких-либо положительно заряженных комплексных форм, не учитываемых вследствие неполноты знания природы лигандов-комплексообразователей в природных водах. Процессы сорбции-десорбции ртути взвешенными частицами являются определяющими для судьбы металла в водных системах. Сорбция и последующая седиментация играют важную роль в удалении ртути из водных масс. Однако, присутствие ртути в форме истинных

растворов и тончайших коллоидов, которые являются устойчивыми формами и могут переноситься на значительные расстояния, заставляют считаться с возможностью образования обширных ореолов ртути в природных водах как в районах действия горнодобывающих пред приятий, так и на месторождениях ртути.

Ртуть сорбируется не только взвешенным веществом водных потоков, но и донными отложениями. При этом основные закономерности отмеченные выше сохраняются: степень связывания может резко меняться в зависимости от типа химической связи при сорбции, от параметров среды и т.д. Исследования, проведенные нами на Байкале, показали, что илистая фракция, обогащенная глинистыми фазами и гидроксидами железа и марганца, является концентратором растворимых соединений ртути. Рамамурти и Масальский /23/ обнаружили, что ртуть интенсивно сорбируется на обогащенных серой участках донной поверхности. Существенных отличий в темпах поглощения ртути между аэробными и анаэробными условиями не наблюдалось.

Десорбция является медленным процессом, обуславливающим поступление ртути в воду даже после того, как перестает существовать источник загрязнения. Ряд авторов /24-26/, установили незначительную десорбцию ртути из всех типов глин, органических веществ и песков и влияние на неё кислотных и окислительно-восстановительных условий среды.

Однако, гораздо большую опасность представляют процессы метилирования ртути, которые при благоприятных условиях могут протекать при низких содержаниях металла. Установлено /27/, что почвенные, водные, а также бактерии кишечника могут легко превращать металлическую ртуть и её неорганические соединения в метилртуть, обладающую повышенной устойчивостью к воде и воздуху. Многие биогенные продукты, обнаруживаемые обычно в водных системах, являются потенциальными метилирующими агентами /17,28/. Метилирование ртути может происходить и небиологическим путем. Так, Г.М.Варшал и Н.С.Буачидзе /11,29/ основное значение в этом процессе отводят фульвокислотам.

Большую роль играют сезонные изменения содержания различных форм ртути в речных системах. Так, в воде реки Дунай наибольшая концентрация ртути наблюдается в период зимней межени, минимальная – во время весеннего половодья /18/. Причем, в весенний и

летний периоды в воде преобладают неорганические соединения. Осенью и зимой увеличивается концентрация органических соединений, что объясняется авторами отмиранием и разложением живых клеток (накапливающих ртуть в процессе жизнедеятельности) с последующим образованием растворимых ртутьорганических соединений.

Органические соединения ртути образуют две группы, различающиеся по свойствам: липофильные (в которых ртуть связана с двумя органическими радикалами) - почти не растворимы в воде, но очень летучи; и амфифильные (ртуть связывается с одним органическим радикалом и неорганическим анионом) - эти соединения отличаются высокой водной и липидной растворимостью и устойчивостью в водных системах. К ним относится и наиболее токсичная форма - ион метилртути ($CH_3 - Hg^+$). Последний через пищевые цепи концентрируется в рыбах и моллюсках. Для большинства видов пресноводных и морских рыб 60-95% общей ртути в их организме находится в форме метилртути /30/. Приблизительно 80% метилртути попадает в организм человека при употреблении в пищу водных организмов. Метилртуть легко проникает физиологические барьеры организма (гематоэнцефалический, гематотестикулярный и плацетарный). Основными патологическими эффектами при воздействии её на живые организмы является нейро- и эмбриотоксический (уровень содержания метилртути в крови плода выше, чем в крови матери). Для приматов и человека установлено, что метилртуть вызывает некрозы и лизис серого вещества головного мозга вплоть до атрофии, в больших дозах вызывает дегенеративные изменения в печени, почках и других органах /27/.

Приведем два факта, наглядно демонстрирующие возможность перехода значительных количеств ртути в раствор. Первый приводится в работе Ф.Я.Комаровского и Л.Р.Полищука /31/. В связи с сокращением сброса сточных вод в Швеции ожидалось, что содержание метилртути в р бе значительно уменьшится. Однако была обнаружена обратная тенденция, причина которой осталась неизученной. Вероятным объяснением этого факта, что следует особо подчеркнуть, является метилирование ртути, накопленной в илах во время сброса сточных вод. Другой очень показательный факт. В заливе Минамата (Япония), куда в 50-х годах был произведен промышленный сброс ртутьсодержащих сточных вод заводом по производству поли-

винилхлорида, вода, по данным 1961 г., содержала 1,6-3,6 мкг/л ртути. Ртуть аккумулировалась в рыбах и беспозвоночных и через них попадала в организм человека. Концентрация ртути в водных организмах достигала 9-24 мг/кг. В 1978 г. было сообщено, что у значительной части детей, рожденных женщинами, проживающими в районе залива Минамата, отмечены симптомы церебрального паралича /32/, нарушение психического развития. Здесь следует отметить, что общее содержание ртути (в мг/кг сухого остатка) в донных отложениях залива по соотношениям на 1969 г. составляло 630 мг/кг. Эти, и подобные случаи, имевшие место в различных районах Земли, всесторонне рассмотрены в научной литературе /7,33-35/.

Данные, полученные при анализе последствий массового отравления в Минамата, позволили создать математическую модель, описывающую обмен неорганической и метилртути в организме человека. Установлено, /36/, что 90% метилртути всасывается из пищеварительного тракта. Время биологического полувыведения двухфазное: 35 и 189 дней, выделение через кишечник или почки 55 и 40-45%, соответственно. В почках и головном мозге количество метилртути составляет 50 и 10% соответственно от всего количества в организме. Основной путь поступления неорганической ртути - ингаляционный. Накопление происходит в почках и мозге с периодами полувыведения 60 и 23 дня. В модели не учитывались возможные метаболические превращения ртути в организме.

В настоящее время принято считать, что в биологических системах метилирующими агентами являются три кофермента: S-аденозилметионин, N^5-метилтетрагидрофолаты и производные витамина B_{12}- метилкорриноиды. Все они переносят метильную группу в виде катиона Me^+ однако только метилкорриноиды могут генерировать её также в виде аниона Me^- и радикала $Me^{\cdot}$ и обладают способностью метилировать соли ртути. Относящийся к классу метилкорриноидов метилкобаламин содержится в микроорганизмах и теплокровных и образует метил- и диметилртуть ферментативным и неферментативным путями. С производными фенилртути метилирование идет ещё легче и, вероятно, любая форма ртути превращается в метилртуть в водной среде /4/.

Доступность ртути из загрязненных донных осадк микробиологическому метилированию рассмотрена в статье М.Бермана и Р.Барта

/37/, которые показали, что в условиях эстуария Берри Крик (восстановительная обстановка, высокое содержание сульфидов в осадках) ртуть недоступна для метилирования. Они рассмотрели также механизм диспропорционирования монометилртути в присутствии сероводорода, в результате которого образующаяся диметилртуть испаряется в атмосферу.

Имеющиеся в мировой практике примеры свидетельствуют о роли вновь создаваемых и старых водохранилищ как накопителей химических элементов. Так, после постройки Асуанской плотины и наполнения водохранилища, количество выносимых в море тяжелых металлов (меди, кадмия, цинка, железа) уменьшилось в 10 раз /38/. В таких водоемах могут создаваться предпосылки для накопления ртути гидробионтами. В рыбе, выловленной в проточной воде концентрация ртути была в 8 раз меньше, чем в рыбе из непроточных водоемов /31/.

В недавно созданных водохранилищах отмечают Д.Кох и др./39/, где отсутствует поступление сточных вод, в рыбах обнаруживаются высокие содержания ртути, что связано с повышенными содержаниями её в почве и с увеличением темпов метилирования сразу после затопления почв. Не исключено, что подобная картина может наблюдаться и после заполнения Катунского водохранилища.

Таким образом, эколого-геохимический прогноз возможного поведения ртути в водах Катунского водохранилища сводится к следующему.*)

В водах реки Катунь и её притоков, протекающих по районам, характеризующимся повышенной ртутной минерализацией. отмечены высокие концентрации ртути, которая после строительства водохранилища может концентрироваться в нем. В образующихся донных осадках, обогащенных ртутью и органическим веществом, не исключено протекание процессов метилирования неорганической ртути, в результате чего неизбежно повышение её концентрации в воде водо-

---

*) Данный прогноз основан на недостаточной информации и носит дискуссионный характер. Для более обоснованного заключения необходимы широкие комплексные исследования, которые и проводятся в настоящее время в СО АН СССР. - Примеч. ред.

хранилища в легко усваиваемом биотой виде.

Несмотря на развитую сульфидную минерализацию ложа будущего водохранилища связывание ртути сульфидами, описанное в /37/, весьма проблематично. Для этого требуется восстановительная обстановка, которую трудно ожидать в водах Катунского водохранилища. Сошлемся на работы, по изучению формирования гидрохимического режима Братского водохранилища, имеющего много общего с проектируемым Катунским гидроузлом.

Сколько-нибудь заметного накопления органики у дна, несмотря на значительное количество затопленной растительности, в водах Братского водохранилища не наблюдалось. Влияние ложа на содержание кислорода в гиполимниуме оказалось не столь существенным, о чем свидетельствовали достаточно высокие концентрации кислорода во всей толще вод /40/.

Вместе с тем, в летний период при увеличении в воде органических веществ и температуры до величин, не свойственных р.Ангаре до зарегулирования, происходило интенсивное размножение всей группы сапрофитов, в том числе факультативных анаэробов, кишечной палочки, а также значительное увеличение протеолитической и уреазной активности /4/. Возможно, что аналогичные процессы на Катуни могут привести к интенсификации процессов метилирования ртути.

В этой связи необходимо детальное исследование условий накопления и переноса ртути в бассейне р.Катуни во всей трофической цепи, с обязательным привлечением специальных медицинских исследований и статистическим анализом заболеваний.

Литература

1. Копылова Ю.Г. Гидрогеохимические условия ртутно-рудных зон западной части Алтае-Саянской области в связи с поисками месторождений ртути: Дис. ... канд. геолого-минералогических наук. - Томск, 1977. - 238 с.

2. Kapauan A.F., Kapauan P.A., Tan O.E. Total mercury in water and sediments from the Honda Bay area in Palawan // Philipp. J. Sci. - 1982. - Vol. 111, N 3-4. - P. 135 - 144.

3. Нопеина Л.А., Оболенский А.А. Ртуть в грунтовых и рудничных водах Акташского месторождения (Горный Алтай) // Геология и геофизика. - 1970. - № 9. - С. 106 - 110.

4. Прокофьев А.К. Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водных средах // Успехи химии. - 1981. - Т. 50, № 1. - С. 54 - 84.

5. Dissanayake C.B., Tobschally H.I., Palne H. e.a. The abundance of some major and trace elements in highly polluted sediments from the Rhine River near Mainz, West Germany // Sci. Total Environ. - 1983. - Vol. 29, N 3. - P. 243 - 260.

6. Mikac N., Ricer M. Mercury distribution in a polluted marine area. Concentrations of methylmercury in sediments and some marine organisms // Sci. Total Environ. - 1985. - Vol. 43, N 1 - 2. - P. 27 - 39.

7. Mikac N., Ricer M., Stegnar P., e.a. Mercury distribution in a polluted marine area, ratio of total mercury, methylmercury and selenium in sediments, mussels and fish // Water Res. - 1985. - Vol. 19, N 11. - P. 1387 - 13[illegible].

8. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. - Новосибирск: Наука, 1981. - 247 с.

9. Термические константы веществ: Справочник / Ред. Глушко В.П. - Вып. 6, ч. 1. - М.: ВИНИТИ, 1972. - С. [illegible]

10. Каравайко Г.И., Голощик А.И., Гепиненко В.С. [illegible]

ние микробиологических окислительных процессов на Дегтерском медно-колчеданном месторождении // Изв. АН СССР. Сер. биол. - 1967 - № 3. - С. 386 - 395.

II. Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Вемоханова Т.К. и др. Исследование состояния микроэлементов в поверхностных водах // Геохимия природных вод. Тр. II междунар. симп., Ростов-на-Дону, СССР. I7 - 22 мая 1982 г. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - С. 205 - 215.

12. Ramamoorty S., Kushner D.J. Heavy metal binding sites in river water // Nature. - 1975. - Vol. 256. - P. 399-401.

I3. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. - М.: Наука, 1972. - 132 с.

I4. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голощик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. - М.: Наука, 1972. - 248 с.

I5. Ляликова Н.Н. Роль микроорганизмов в образовании и разрушении сульфидов в рудных месторождениях // Геология рудных месторождений. - 1970. - № I. - С. 63 - 72.

I6. Айдиньян Н.Х. Некоторые данные о переходе ртути в раствор при взаимодействии киновари, металлической ртути и сульфида ртути с дистиллированной и природной водой // Тр. ИГЕМ. - 1960. - Вып. 46. - С. 109 - III.

I7. Мур Д.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. - М.: Мир, 1987. - 288 с.

I8. Козлова С.И., Земскова Ю.В. Зависимость содержания ртути в реке Дунай от сезона и гидрологических условий // Тез. докл. 2-го междунар. симп. по геохимии прир. вод СССР, г. Ростов-на-Дону, I7 - 22 мая 1982 г. - Ростов-на-Дону, 1982. - С. I20 - I2I.

19. Benes P., Gjessing T., Steinnes E. Interactions between humus and trace elements in fresh water // Water Res. - 1976. - Vol. 10. - P. 711 - 716.

20. Егоров В.Н., Козлова С.И., Кулебакина Л.Г. Кинетические закономерности концентрирования и обмена ртути взвешенным веществом // Докл. АН СССР. - 1983. - Т. 27I, № 6. - С. 1488 - 149I.

2I. Кулматов Р.А., Рахматов У., Кист А.А. Формы миграции

ртути, цинка и кобальта в природных водах // ЖАХ. - 1982. - Т. 37, № 3. - С. 393 - 398.

22. Кулматов Р.А., Рахматов У., Кист А.А., Савенко В.С. О физико-химическом состоянии ртути, кадмия и цинка в поверхностных водах аридной зоны СССР // Докл. АН СССР. - 1983. - Т. 272, № 5. - С. 1226 - 1228.

23. Ramamoorthy S., Massalski A. Analysis of structure-localized mercury in Ottawa River sediments by scanning electron microscopy / energy- dispersive X-ray microanalysis technique // Environ. Geology. - 1979. - Vol. 2. - P. 351 - 357.

24. Bilinski H., Jusufi S., Model studies of the solubility of inorganic mercury in the polluted coastal marine environment // Croat. Chem. Acta. - 1980. - Vol. 53, N 1. - P. 93 - 99.

25. Gambrell R.P., Khalid R.A., Patrick W.H. Chemical availability of mercury, lead, and zinc in Mobile Bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions // Environ. Sci. and Technol. - 1980. - Vol. 14, N 4. - P. 431 - 436.

26. Reimers R.S., Krenkel P.A. Kinetics of mercury adsorption and desorption in sediments // J. Water Pollut. Control Federation. - 1974. - Vol. 46. - P. 352 - 365.

27. Mottett N.K., Shaw C.M., Burbacher T.M. Health risks from increases in methilmercury exposure // Environ. Health Perspect. - 1985. - N 63. - P. 133 - 140.

28. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1986. - 272 с.

29. Варшал Г.М., Буачидзе Н.С. Исследование сосуществующих форм ртути (II) в поверхностных водах // ЖАХ. - 1983. - Т. 38, № 12. - С. 2155 - 2167.

30. Cappon C.J., Smith J.C. Mercury and selenium content and chemical form in fish muscle // Arch. Environ. Contam. Toxicol. - 1981. - Vol. 10, N 3. - P. 305 - 319.

31. Комаровский Ф.Я., Полищук Л.Р. Ртуть и другие тяжелые металлы в водной среде: миграция, накопление, токсичность

для гидробионтов // Гидробиология. - 198I. - Т. I7, № 5. - С. 7I - 83.

32. Harada M. Congenital Minamata desiase: interauterine methilmercury poisoning // Teratology. - 1978. - Vol. 18. - P. 285 - 288.

33. Нишимура Х. Наблюдение за поражением рыб ртутью в заливе Минамата и анализ путей ее проникновения // Комплексный глобальный мониторинг Мирового океана. Тр. I Междунар. симпозиума. СССР, Таллинн, 2 - I0 октября I983 г. - Т. 2. - Л.: Гидрометеоиздат, I985. - С. 4I5 - 4I9.

34. Рамирез Д.Д.Э., Герреро Э., Подчески Э., Растрепо М. Исследование воздействия загрязнения ртутью морской среды на население, живущее в заливе Картахена // Комплексный глобальный мониторинг Мирового океана. Тр. I Междунар. симпозиума. СССР, Таллин, 2 - I0 октября I983 г. - Т. 2. - Л.: Гидрометеоиздат. I985. - С. 262 - 273.

35. Nishimura H., Kumagai M. Mercury pollution on fishes in Minamata Bay and surrounding water: analysis of pathway of mercury // Water, Air and Soil Pollut. - 1983. - Vol. 20, N 4. - P. 401 - 411.

36. Metabolic models for methyl and inorganic mercury // Health Phys. - 1984. - Vol. 46, N 3. - P. 695 - 699.

37. Berman M., Bartha R. Control of the methilation process in a mercury-polluted aquatic sediment // Environ. Pollut. (Ser. B). - 1986. - Vol. 11. - P. 41 - 53.

38. El-Rayis A.O., Saad M.A.H. // 7 Journees etud. pollut. mar. mediterranee, Lucerne, 1984. - 1985. - P. 200 - 209.

39. Cox J.A., Carnahan J., DiNunzio J., Meister J. Source of mercury in fish in new impoudments// Bull. Environ. Contamin. Toxicol. - 1979. - Vol. 2?. - P. 779 - 7?3.

40. Верболова Н.В. Формирование гидрохимического режима Братского водохранилища // Формирование планктона и гидрохимия Братского водохранилища. - Новосибирск: Наука, I973. - С. 78 - II8.

41. Кибальчич И.А., Артемова Т.З. Санитарное состояние Братского водохранилища в первые годы его заполнения (I962 - I964 гг.) // Формирование природных условий и жизни Братского водохранилища. - М.: Наука, I970. - С. 2I3 - 225.

Глава 3

ПОВЕДЕНИЕ РТУТИ В ВОДОХРАНИЛИЩАХ И ОЗЕРАХ (по данным наблюдений и исследований на конкретных объектах СССР и зарубежных стран)

А.Г.Кочарян, И.К.Морковкина, К.И.Сафронова

Невысокие концентрации ртути, наблюдаемые в природных водах (средние содержания в водах зоны гипергенеза составляют $9.1 \cdot 10^{-4}$ мг/л, океана - $3 \cdot 10^{-5}$ мг/л), объясняются несколькими причинами. Прежде всего, это низкий кларк ртути в литосфере ($8{,}3 \cdot 10^{-6}$%) и высокая устойчивость главного гипогенного минерала - киновари в условиях зоны окисления. Образующиеся в зоне окисления ртутных месторождений соединения ртути с сульфат-ионом нестойки, ртуть восстанавливается, образуя самородную форму. Концентрация ионных форм ртути контролируется процессами гидролиза, произведение растворимости гидроокислов ртути составляет $3 \cdot 10^{-26}$ при pH осаждения, равном 7. Однако максимальное содержание ртути в водах рудных месторождений может достигать 0,08 мг/л. Оценивая миграционную способность ртути, надо отметить, что в слабокислых водах наблюдается её энергичная миграция, а в нейтральных и щелочных водах миграционная способность уменьшается до уровня слабой.

Ртуть является типичным элементом-комплексообразователем и мигрирует в виде комплексных соединений с такими лигандами как Cl^-, Br^-, J^-, HS^-, S^{2-}, органические соединения OH^-, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$. Для ионов ртути характерно комплексообразование с низкомолекулярными органическими соединениями, имеющими молекулярную массу менее 10 тыс. При pH=6 доминирующими формами миграции ртути в водах являются гидроксокомплексы, хлоридные комплексы, лимониокислые комплексы и фульватные комплексы. При повышении pH роль комплексообразования возрастает. При этом образуются в основном гидроксо и карбонатные комплексы с фульвокислотами. Ряд относительной тенденции ионов ртути к комплексообразованию при pH=6: $SO_4^{2-} < CO_3^{2-} <$

$Cl^- < OH^- < Cit^3$ (лимонная кислота) $\leqq$ ФК$^{2-}$ и pH=9 : $SO_4^{2-} <$ $Cl^- \approx CO_3^{2-} < Cit^3 < OH^- \ll ФК^{2-}$ иллюстрирует эту мысль /1/ Кроме того, с ростом pH увеличивается степень ионизации гумусовых полимеров. Для пресноводных фульвокислот при изменении pH от 4 до 6 количество комплексообразующих центров, приходящихся на молекулу фульвокислоты, возрастает примерно в 4 раза. При этом степень закомплексованности ртути не зависит от её аналитической концентрации, а всецело от концентрации фульвокислот. Уменьшение миграционной способности от энергичной до слабой при изменении pH объясняется контролем процесса гидролиза, а также усилением процессов адсорбции.

Исследования стока химических элементов в речных системах показали, что 99,8% суммарного стока ртути переносится в воде в виде взвеси. Взвеси в значительной степени накапливаются в озерах и водохранилищах, а элементы, с ней связанные, в той или иной форме вовлекаются в процессы миграции и могут переходить в воду и биоту этих водных объектов.

Природные источники ртути в водах. Благодаря процессам денудации и эрозии ртуть с частицами почвы и породы в рассеянном виде попадает в водную среду, откладывается в аллювиальных отложениях и выносится в океаны. Среднее содержание ртути в речной взвеси составляет $9 \cdot 10^{-5}$% и 0,41 мкг/л. В целом речной взвешенный сток в океан составляет $2{,}8 \cdot 10^3$ т /2/. Для сравнения приводится содержание ртути в поверхностных континентальных породах - $1{,}6 \cdot 10^{-4}$%. К сожалению, такие важные вопросы, как распределение ртути в гранулометрическом спектре взвесей и донных отложений изучены слабо. Практически отсутствуют сведения о формах её миграции во взвесях. В районах расположения месторождений ртути во взвесях содержится киноварь, которая откладывается в донных отложениях и служит хорошим признаком для поисков сульфидных месторождений ртути методами шлихового анализа. Растворимая ртуть сорбируется, и в определенных условиях может начаться процесс десорбции, однако основные закономерности этих процессов изучены пока недостаточно полно.

Важным источником поступления в воду взвешенных и растворенных форм ртути являются сульфидные месторождения. Главным гипогенным минералом является киноварь, все другие минералы ртути

(теллуриды и селениты ртути, шватциты) принадлежат к категории очень редких. Характерной особенностью месторождений ртути является их малая обогащенность другими сульфидными минералами. В ртутно-сурьмяных месторождениях, наряду с ртутью, в водах встречается и сурьма. Киноварь устойчива в зоне окисления. При наличии ионов хлора в водах киноварь легко растворяется, однако такие специфические условия редки (месторождение Терлингуа в Техасе) /3/. И хотя, как уже указывалось выше, содержание ртути в рудничных водах может достичь 0,08 мг/л, ореолы рассеяния ртути в водах имеют очень незначительную величину.

Ртуть поступает в атмосферу в результате дегазации земной коры, для континентальных шельфов это поступление составляет $49 \cdot 10^{-6}$ г/м^2 в год а для океанов и полярных районов эта цифра значительно ниже - $4,6 \cdot 10^{-6}$ г/м^2 в год /4/.

По данным Национальной Академии наук США глобальное поступление ртути в воду из природных источников оценивается в 1300 т/год, в том числе 200 т/год для США /4/.

В последние годы накоплен материал, свидетельствующий о постоянном присутствии многих тяжелых металлов в атмосфере. В связи с тревогой по поводу загрязнения окружающей среды, некоторые ученые связывают это явление с производственной деятельностью. Причем, если большинство металлов, участвующих в атмосферной миграции, содержится в аэрозолях, то ртуть наряду с сурьмой, мышьяком и селеном находится в виде паров. Происходит обогащение атмосферных осадков ртутью по сравнению с водами океана. В атмосферных осадках над океаном содержание ртути достигает 10 мг/л.

Достоверных данных относительно того, какая часть ртути, принимающей участие в атмосферном круговороте, имеет антропогенное происхождение, пока что нет. В ряде работ показано, что доля антропогенной ртути в глобальном атмосферном цикле может быть очень значительной (до 50%) /4/.

Изучение химического состава атмосферных осадков в Московской области показало, что содержание в них ртути колеблется от 0,1 до 1,1 мкг/л, достигая в среднем 0,67 мкг/л. В промышленных районах Европейской территории Союза среднее содержание ртути в атмосферных осадках ниже - 0,25 мкг/л. Если сравнивать эти цифры с содержанием ртути в океанских водах (0,03 мкг/л), можно убе-

диться, что коэффициент обогащения атмосферных осадков очень высок: 22,3 и 8,3, соответственно.

Содержание ртути в снеговом покрове и дождевых водах изучалось на территории Финляндии в 1983-1984 гг. /5/. Отборы проб снега проводились в апреле-мае на территории 54 станций, расположенных вдали от промышленных районов. Концентрация ртути колебалась от 10 до 50 нанограмм. При этом около половины образцов показали результаты менее 10 нг/л. В городских и промышленных районах верхний предел поднимался до 70 нг/л. В атмосферных осадках в городских районах содержание ртути достигало 20-30 нг/л и снижалось до уровня 10 нг/л и ниже в сельской местности. В южной Финляндии, где сосредоточено основное производство страны, содержание ртути в снеге и дождевых водах несколько выше, чем в центральной и северной. Таким образом, можно констатировать, что содержание ртути в осадках Финляндии значительно ниже, чем в Московской области или в промышленных районах СССР.

Проведенное исследование на леднике Актру на Алтае показало повышенное содержание ртути в снеге и льде соответственно 25 и 21 мкг/л, что вызывает сомнения в правильности методики отбора, пробоподготовки и анализа отобранных образцов /6/.

В полярных льдах Гренландии пределы колебания ртути составляют 0,009-0,013 мкг/л /4/. Таким образом, можно говорить о наличии естественного механизма обогащения атмосферной влаги парами ртути, весьма вероятном влиянии антропогенной составляющей и необходимости учитывать атмосферную составляющую при изучении балансов ртути в природных водоемах.

Антропогенные источники загрязнения ртути. Ртуть и её соединения (сульфиды, хлориды, оксиды) находят широкое применение в народном хозяйстве. Прежде всего это использование ртути в качестве катализаторов в производстве различных полимеров, в производстве электроприборов, в электролитическом производстве хлорной и каустической соды, в металлургии, в производстве красок, бумаги, косметики, медицинских препаратов, фунгицидов и инсектицидов и т.п. В сточных водах этих производств, поступающих в природные водоемы после очистки, содержатся незначительные концентрации ртути, однако последствия могут приобретать весьма значительный масштаб. К примеру, Карагандинский завод СК в г.Темир-Тау

сбрасывает 170 тыс. $м^3$/сут условно чистых вод с концентрацией ртути от 0,02 до 0,1 мг/л в Самаркандское водохранилище и 37 тыс. $м^3$/сут сточных вод с концентрацией от 0,1 до 1,5 мг/л в р.Цуру. В следующем разделе будет показано, какие последствия эти сбросы вызывают.

Значительное диффузионное загрязнение вызывает сжигание угля, а также отходы горнодобывающей промышленности, шахтные воды, цементное производство.

Мировое производство металлической ртути 8-10 тыс.т. Около половины этого количества теряется. Около 4 тыс.т ртути выделяется в атмосферу при выплавке руд цветных металлов, при сжигании угля и производстве цемента. Есть даже оценка потерь ртути из разбитых термометров - около 60 т ежегодно.

Слабо изучен вопрос о формах нахождения ртути в сточных водах. Есть предположения, что ртуть попадает в природные воды в виде двухвалентных ионов и в комплексе с неорганическими лигандами (сульфат-карбонат-, хлорид-ионами), а также в виде ацетата фенилртути. По некоторым данным, сточные воды, содержащие ртуть и органику, на которой интенсивно развивается микрофлора, создают особо благоприятные условия для метилирования ртути /7/.

3.1. Миграция и трансформация ртути в водах и донных отложениях

Содержание растворенной ртути в незагрязненных внутренних пресных водах колеблется в достаточно широких пределах 0,01-0,3 мкг/л. В сточных водах концентрация ртути резко повышается и может достигать нескольких миллиграммов в литре. Отсюда в достаточно широких пределах колеблются концентрации растворенной ртути в водах тех рек, куда поступает ртутьсодержащие стоки.

О формах ртути, поступающих в водоемы из природных и антропогенных источников коротко сказано выше. В настоящее время вопрос этот изучен явно недостаточно.

В то же время формы миграции ртути определяют механизм её связывания с взвешенным веществом, детритом и степень биодоступности для гидробионтов. Сорбция взвешенными частицами с их последующей седиментацией и поверхностью донных отложений играет

важную роль в удалении ртути из водной толщи. Опыты с $HgCl_2$ и $Hg(NO_3)_2$ в системе вода-ил показали, что через 110 дней после внесения соединений ртути донными отложениями поглощается 28-49% всей ртути, причем равновесие наступает через 60 дней. В грунте ртуть концентрируется в тонкой окисленной пленке и слабо мигрирует в нижние слои. При интенсивном перемешивании грунта с водой уже через 2 часа почти вся ртуть переходит в грунт. Отмечается слабое влияние pH и окислительно-восстановительных условий на этот процесс /8/. Мур и Рамамурти считают, что степень взаимодействия ртути с твердыми частицами зависят от pH, солености, присутствия органических лигандов. Коэффициент концентрирования ртути на поверхности частиц размерами 20-0,45 мкм составляет по данным лабораторных исследований, $1{,}34-1{,}88\cdot10^5$. Интенсивность сорбции донными отложениями зависит от таких факторов, как содержание органических веществ, размеры частиц, их ионообменная способность и т.д. /4/. Отмечается, что эффективная глубина поглощения ртути песчаными донными отложениями составляет всего 1 мм /9/.

Наглядным примером образования сорбционного потока рассеяния ртути в аллювии служит картина загрязнения донных отложений реки Нуры ниже г.Темир-Тау. Выше говорилось о масштабе поступления в реку ртути со сточными водами Карагандинского завода СК. Поток рассеяния ртути прослеживается на 80-90 км ниже сброса сточных вод в слое глубиной 1,2 м. При этом запасы ртути в донных отложениях достигли 100 т, а в пределах первых 22 км - 60 т. Концентрация ртути в пределах первых 22 км от источника загрязнения достигает местами 490 мкг/г.

В Самаркандском водохранилище донные отложения накапливают 0,7 мг/кг ртути, при фоновом содержании 0,02 мг/кг.

Интересная работа по изучению накопления ртути в донных отложениях 13 озер была проведена в Финляндии /10/. Сбросы сточных вод в этих озерах отсутствуют. Было показано, что донные отложения озер в южной части страны содержат ртуть в пределах 0,17-0,55 мг/кг, в центральной - 0,2-0,24 мг/кг, в северных горных озерах Лапландии - 0,02-0,05 мг/кг. Изучение распределения содержания ртути по глубине показало, что поверхностные слои значительно обогащены ею по сравнению со слоями на глубине 30-50 см.

Коэффициенты накопления ртути в верхних слоях донных отложений достигают 3,9-6,6. При этом концентрации ртути хорошо коррелируются с содержанием органического вещества в донных отложениях. Рассчитывалась скорость аккумуляции ртути: в южных районах Финляндии 25-50 мкг/м^2·год и 10 мкг/м^2·год - в северных районах. В озерах с низким pH донные отложения более богаты ртутью (коэффициент корреляции r = -0.697) и органическим веществом (коэффициент корреляции r = -0.773). Делается вывод о том, что в кислых водах лучше протекают процессы седиментации гумусовых соединений.

Благодаря изучению распределения изотопа Pb-210 было найдено, что повышение концентрации ртути в донных отложениях началось с 1920-1930 гг., что подтверждается и работами шведских и канадских исследователей /11,12/. Интересно, что рост концентрации ртути в донных отложениях английского озера Уиндермир начался в ХУI столетии. Такое повышение концентрации ртути связывается с глобальным загрязнением атмосферы и обогащением ртутью дождевых вод. В этой же работе прослеживается влияние осушения богатых торфом бассейнов озер на формирование химического состава донных отложений. В этих озерах идет значительный вынос обогащенной органикой суспензий и взвешенного органического вещества, что увеличивает общую нагрузку ртути на водоемы. К примеру, в озере *Pikku Hakojärvi* нагрузка ртути составила 370 мкг/м^2·год, причем до 32% территории его бассейна подверглось осушению. Концентрации ртути в поверхностных горизонтах донных отложений подобных озер понижены за счет процесса разубоживания органическим материалом.

Особенностью миграции гетерофазно-неконсервативных веществ является то, что их максимальные концентрации в водах наблюдаются не обязательно при минимальных расходах рек. Так, содержание ртути, кобальта, железа и др. металлов в водах р.Москвы повышается с увеличением расходов и достигает максимума на пике половодья.

Интересные данные были получены при изучении потоков рассеяния ртути в аллювиальных отложениях реки Кусноквим в штате Аляска /13/. В бассейне реки до 1972 г. разрабатывалось крупное месторождение киновари. В результате эрозии шахтных отвалов обра

зовался поток рассеяния ртути длиной до 5 км, ниже по течению происходит резубоживание потока рассеяния. При этом изучалась дистанция переноса различных фракций взвешенных веществ и длина ореолов ртути в фильтрованных водах. Было показано, что в водах содержание ртути может достичь в среднем 0,34 мкг/л, а в донных отложениях - 3,9 мг/кг. При этом киноварь концентрировалась в тяжелых фракциях в виде зерен, крупность которых соответствовала крупности песчаных фракций. Это и обусловило обогащение ртутью только крупных фракций донных отложений. Пример этот неплохо иллюстрирует эффект воздействия сульфидных месторождений ртути на речную систему. Образуется механический поток рассеяния ртути, процессы сорбции - десорбции здесь играют очень незначительную роль.

Процессы сорбции - десорбции начинают играть значительно более активную роль в тех случаях, когда образование ореолов и потоков рассеяния в донных отложениях водоемов и рек связано с антропогенной деятельностью и поступлением ртути в окружающую среду в растворенном состоянии. Сорбция и последующая седиментация являются одним из механизмов удаления ртути из водных масс. Переход сорбированных соединений ртути в водную массу зависит от гидравлики потока, особенностей процесса размыва и взмучивания, форм нахождения ртути в растворе и особенностей её связывания с твердым скелетом грунта. Имеет значение также наличие и характер органических соединений в донных отложениях. В городских водоемах в донных отложениях значителен процент ртути, который может быть подвергнут процессам десорбции. В меженный период основным механизмом выноса является механизм молекулярной диффузии из порового раствора различных соединений ртути. Изучение кинетики десорбции ртути из донных отложений показало, что порядок десорбции метилртути и хлоридов ртути был следующим: I:IO песков, I:IOO для глин, а в целом очень незначительным /I4/. Обработка донных отложений растворами $NaCl$ и НТК - поверхностно-активного соединения и сильного хелатирующего агента в бытовых детергентах показала, что эти растворители выщелачивают ртуть в количествах, согласующихся с константами устойчивости этих соединений с ртутью /4/. Это указывает на вероятность активизации выноса ртути из донных отложений при значительном поступлении сточных вод, содер-

жащих значительные концентрации хлоридов и детергентов. Особенно интересны данные, свидетельствующие о том, что менее I % ртути десорбируется при выщелачивании фульвокислотами. Изучение распределения метилртути в донных отложениях показало, что менее I% общего содержания ртути находится в связанном с органикой соединениях /4/. Отмечается микробиологическая деградация метилртути в загрязненных ртутью донных отложениях водоемов и рек.

В последние годы началось изучение химического состава поверхностных слоев воды толщиной до 10 мкм. Установлено, что в этих слоях наблюдается резкое повышение содержания ртути и многих других элементов - цинка, кадмия, меди и т.п. Однако простая констатация факта обогащения поверхностных слоев вод водоемов, рек и океанов тяжелыми металлами не дает объяснения причин этого явления, а отдельные правдоподобные объяснения лишены доказательности /15/.

3.2. Уровни содержания и миграции ртути по пищевым цепям

Поступление ртути в природные водоемы вызывает закономерное её накопление в экосистеме. Эта закономерность присуща очень многим тяжелым металлам. В связи с загрязнением окружающей среды многими металлами, их глобальным рассеянием, интерес к биогеохимии металлов в водной среде в последние годы возрос. Существует определенная зависимость между концентрациями химических элементов и их физико-химическими свойствами. А.П.Виноградов впервые обратил внимание на наличие связи между количеством элемента в составе живых организмов и его атомным номером /16/. Позднее С.А.Патин установил, что содержание элементов в морской воде и в планктоне пелагиали океана экспотенциально убывает по мере возрастания их атомного номера /17/. В настоящее время исследованиями Н.П.Морозова и С.А.Петухова доказано, что существует корреляционная связь между концентрацией элементов в водной биоте (фитопланктон, ихтиофауна) и его ионным потенциалом /18/.

Одной из важных закономерностей миграции подавляющего большинства металлов в биоте является представление о том, что их содержание в ряду фитопланктон-микрозоопланктон-макрозоопланктон

-планктоноядные рыбы-хищные, рыбы-млекопитающие уменьшается /18/. Однако ртуть составляет исключение и закономерно накапливается по пищевой цепи. К примеру, для открытых районов Северной Атлантики содержание ртути в гидробионтах характеризуется следующими величинами: фитопланктон - 0,005 мг/кг, зоопланктон - 0,01 мг/кг, мальки рыб - 0,01 мг/кг, взрослые рыбы планктофаги - 0,1 мг/кг, кальмары - 0,24 мг/кг, меч-рыба - 0,05-4,9 мг/кг, акула - 0,16-0,7 мг/кг, тунцы - 0,1-1,26 мг/кг, синий марлин - 0,35-14,0 мг/кг. В телах морских птиц содержание ртути в 7-13 раз выше, чем у рыб, служащих им пищей /19/.

Ртуть относится к элементам, имеющим значительный коэффициент накопления ($\lg K = 2\text{-}4$). Накопление элементов в организмах связывается с их биологической активностью. Однако биологическая активность ртути невелика, она стимулирует фагоцитарную активность лейкоцитов. Способность ртути к накоплению объясняется её способностью заменять другие элементы. Ртуть вытесняет из биомакромолекул практически все другие металлы, образуя очень стойкие ртутьорганические комплексы. С этим свойством и связано необратимое увеличение её концентраций при переходе по пищевой цепи от организмов низших трофических уровней к высшим /18/. На накопление ртути организмами влияет и форма её нахождения в воде. Метилртуть значительно более липофильна, чем ртуть в ионной форме, поэтому она аккумулируется в основном в липоидной фракции тканей.

Надо сказать, что несмотря на большое количество литературных данных, четкого представления о зависимости коэффициентов накопления ртути и других тяжелых металлов от различных факторов получить не удается. Причиной этого является прежде всего отсутствие унификации при определении коэффициентов накопления, а также факт очень значительной вариабельности концентрации металлов, в том числе и ртути, на протяжении разных этапов жизненного цикла в различных органах рыб.

Общие закономерности могут проявляться в следующих тенденциях в этом процессе: поглощение элементов с пищей на единицу массы снижается по мере роста мальков; общая интенсивность обмена, скорость выведения элементов из организмов растет. Это свидетельствует о ведущей роли пищи в накоплении тяжелых металлов

/18/. Материалы, посвященные изменчивости микроэлементного состава рыб свидетельствуют об отсутствии единого мнения по этому вопросу /20/.

Ртуть составляет исключение, для неё наблюдается хорошая корреляционная зависимость между накоплением и размерами, массой всех изученных видов пресноводных и морских рыб, их возрастом. Значительные концентрации ртути в тканях рыб, особенно в тканях хищников, наблюдаются при отсутствии ртутных загрязнений, при незначительных её концентрациях в воде. Эта очень важная особенность ртути и её сильная токсичность вызывает необходимость принимать неотложные меры по ограничению поступления ртути в окружающую среду - атмосферу и водную среду - и потребления человеком в пищу рыбы.

Период полувыведения ртути из организма рыб оценивается месяцами и в ряде случаев - годами. По мнению Н.П.Морозова и С.А.Петухова, при накоплении ртути в организме рыб выделяются две основные резконаправленные тенденции: увеличение с возрастом концентрации ртути в результате общего количества потребленной пищи при очень длительном периоде выведения её из организма; снижение концентрации в результате увеличения общей массы тела. Первая тенденция во всех случаях опережает вторую /13/.

Наблюдается хорошая корреляция между концентрацией ртути в водах и её содержанием в тканях рыб. При этом обнаруживается интересная особенность - коэффициенты накопления ртути для рыб в пресных водоемах существенно выше, чем для морских рыб тех же отрядов. При этом ртуть в отличие от других металлов в основном накапливается в мышечной ткани. Объясняется это высоким сродством ртути к функциональным группам белков - SH, $=NH_2$, -COOH, -OH, а также повышенным содержанием белка в мышцах по сравнению с другими тканями.

Отмеченные выше закономерности накопления и миграции в водных экосистемах можно иллюстрировать конкретными примерами. Подобные исследования проводились на многих озерах и водохранилищах, находящихся в различных географических условиях.

На примере двух рек, протекающих на территории Воронежского биосферного заповедника, показаны особенности аккумуляции ртути и ряда других тяжелых металлов некоторыми видами беспозвоночных

в зависимости от их содержания в иловых отложениях. Отмечен ступенчатый характер аккумуляции ртути, что позволило авторам подойти к проблеме буферной емкости пресноводных экосистем по отношению к ртути /21/. Выше уже говорилось о последствиях сброса ртутьсодержащих вод в Самаркандское водохранилище. В водах Самаркандского водохранилища концентрация ртути колебалась в пределах 0,2 мкг/л - 0,4 мкг/л, в донных отложениях накапливалось около 0,7 мг/кг, в тканях карасей весом 100-150 г содержалось ртути в пределах 0,32 мг/кг - 2,8 мг/кг.

В водохранилище Пауэлл на р.Колорадо ежегодно поступает около 800 кг ртути. Обнаружено, что в нефильтрованных водных образцах концентрации ртути составили 0,01 мкг/л. Столь низкий уровень содержания ртути объясняется тем, что в питающей водохранилище р.Колорадо также ниже 0,1 мкг/л. В донных отложениях средняя концентрация ртути составила 30 мкг/кг, в почвах - 10 мкг/л, а у плотины - 49 мкг/кг. Уровень содержания ртути в высших водных растениях (листьях) - 30 мкг/кг, остатках растений - 145 мкг/кг, фитопланктоне - 28 мкг/кг, перефитоне - 30 мкг/кг, ракообразных 10 мкг/кг, в мясе форели - 84 мкг/кг, карпа - 252 мкг/кг окуня - 314 мкг/кг, белоглазке - 427 мкг/кг. Наблюдается возрастание содержания ртути по звеньям пищевой цепи, а в рыбах - с увеличением массы тела. Так, в мускулах окуня весом 0,5 кг накапливается около 200 мкг/кг ртути, а весом 2 кг - около 500 мкг/кг. Те же закономерности отмечаются и для уровней содержания ртути и в печени рыб. Для белоглазки 1,5 кг весом уровень содержания ртути составил 300 мкг/кг, весом 2,5 кг - 650 мкг/кг, весом 3,5 кг - 760 мкг/кг. Уровни содержания ртути в разных органах рыб, по сравнению с содержанием в мускулах, следующие (в %): мускулы - 100, печень - 50, сердце - 43, почки - 36, желудок - 20 мозг - 16, гонады - 14, чешуя - 13, жабры - 12, кости - 7 /22/.

Начатые в 1972 г. работы по энергетическому использованию водных ресурсов р.Ля Гранд-ривер в Канаде включают создание пяти водохранилищ, трех гидростанций, переброски части стока рр.Истмейн, Опинаке и Каниаписко в бассейн Ля Гранд, что позволит увеличить её сток вдвое. Для оценки перемен в окружающей среде, связанных с таким строительством, создана сеть экологических наблюдений. Наблюдения начались с 1974 г., т.е. за два года до запол-

нения водохранилища, и продолжались до 1964 г. Проверялись исследования поведения токсических веществ , и, в частности, поведения ртути. Проанализировано 3679 образцов рыб.

Было обнаружено, что в естественных условиях концентрация ртути в телах таких рыб, как сиг, головль ниже 0,2 мг/кг (разрешенная для продажи норма содержания ртути в рыбе в Канаде - 0,5 мг/кг). У хищных рыб (дорада, щука) уровень содержания ртути выше (см. табл. I) /23/.

Таблица I /23/

Динамика концентраций ртути в телах рыб, обитающих в водохранилищах р.Ля Гранд-ривер в мг/кг

Виды рыб	Концентрация ртути в телах рыб в мг/л в разные годы			
	1978	1981	1982	1984
сиг	0,13	0,48	0,52	0,59
головль	0,12	0,41	0,66	0,70
дорада	0,8	1,42	2,21	2,96
щука	0,48	-	1,32	2,66

Данные табл. I свидетельствуют о том, что в молодых водохранилищах наблюдается рост содержания ртути как у рыб, питающихся планктоном, так и у хищных рыб. У первых максимум концентрации ртути в теле наблюдается через 5 лет, у вторых - через 7 лет. Высказывается предположение, правда ничем не подкрепленное, что через 10-15 лет содержание ртути в мясе рыб, питающихся планктоном, снизится до уровней, наблюдаемых в естественных условиях. Для хищных рыб это произойдет через 15-20 лет /23/.

Интересные работы по изучению поглощения ртути высшей водной растительностью были проведены Ц.Эрикссоном и Д.Мортимером. Через 3-4 суток половина внесенной в воду ртути поглощалась подводной частью растений и верхним слоем ила (2-3 мм). При внесении ртути в грунт (0,06-0,34 мг/кг) наиболее высокий уровень её наблюдался в корнях растений /24/.

Исследование поведения ртути в водохранилищах Американских водопадов, штат Айдахо, показало, что среднее содержание в порорх

ностных водах колеблется в пределах 0,I-I,0 мкг/л, в подземных - 0,02-0,07 мкг/л, содержание в донных осадках колебалось в пределах 0,32-0,53 мг/кг. В 1970 г. у 30% рыб обнаружены повышенные содержания ртути (выше официального стандарта США, равного 0,5 мг/кг). В 197I г. среднее содержание ртути у радужной форели - 0,3 мкг/кг, а максимальное - 0,9I мкг/л. Содержание ртути в рыбе в этих водохранилищах не коррелируется с массой рыбы, её длиной или возрастом. Делаются справедливые выводы о том, что нельзя вводить единый стандарт на уровень содержания ртути в водах и биоте для всех водоемов /25/.

Исследование качества воды с момента создания водохранилища Гуантинг в 1972 г. показало, что в первые годы содержание ртути в приплотинной части повысилось до 2 мкг/л, по сравнению с фоном (0,I мкг/л), а к 1983 г. снизилось до 0,5 мкг/л /26/.

Сравнительный анализ содержания ртути во внутренних органах птиц, зимующих в загрязненной лощине Марано в Италии показал, что на протяжении времени зимовки концентрация ртути в печени черношеей поганки возрасла в 6, в мозге - в 5, в почках - в 4, а в остальных тканях в 2-3 раза /27/.

Исследования, проведенные на трех водохранилищах, расположенных на юго-востоке США (штат Южная Каролина) показали, что в недавно заполненном олиготрофном водоеме накопление ртути в мускулах большеротого окуня значительно выше, чем в более эвтрофном и старом водоеме (табл. 2, /28/).

Таблица 2/28/

Содержание ртути в водохранилищах Южной Каролины в мг/кг

Водохранилища	Год заполнения	Содержание ртути в окуне различной длины				Мутность
		230 мм	231-340 мм	341-380 мм	380 мм	
Хартвелл	1962	-	0,38	0,39	0,68	14,0
Кьеви	1970	0,34	0,58	0,66	3,99	8,0
Джокасса	1973	2,08	1,87	3,99	4,49	9,0

Анализы рыбы проводились в 1973-1975 гг. Обнаружена прямая зависимость между длиной, весом и уровнем содержания ртути окуня /28/.

В другом водохранилище в южном Иллинойсе, где также отсутствуют источники антропогенного загрязнения ртути, был изучен уровень концентрации ртути в теле большеротого окуня. В водах его содержание составляет 0,01 мкг/л (табл. 3).

Таблица 3 /29/

Концентрация ртути в теле большеротого окуня водохранилища Цедер

Длина рыбы, см	Пределы колебания концентрации, мг/кг	Среднее содержание ртути, мг/кг	Количество экземпляров, шт.
15-25	0,14-0,31	0,27	3
25-35	0,11-0,81	0,49	11
35-60	0,49-1,2	0,67	4

В донных отложениях содержание ртути от нуля до 0,02 мг/л /29/. Авторы считают , что источником поступления ртути в воду и в биоту является почва и донные отложения.

Водохранилище Лахантан, построенное в 1915 г. на реке Карсонривер, загрязняется ртутьсодержащими сточными водами золотых и серебряных шахт. Фоновые содержания ртути в донных отложениях реки (в слое 7 см) составили 0,1 мг/кг; а ниже места поступления сточных вод содержание ртути в воде поднимается до 20 мг/л. К сожалению, в статье не приводятся данные по содержанию ртути в воде, донных отложениях и пищевых цепях самого водохранилища. Однако данные, приведенные в статье, представляют определенный интерес.

В табл. 4 /30/ показана концентрация ртути в отдельных видах рыб различного веса, а также в их органах.

Таблица 4 /30/

Содержание ртути в различных видах рыб водохранилища Лахантан

Виды рыбы	Органы	Вес рыбы, г	Содержание ртути в 1 кг сырого веса, мг
1	2	3	4
Черная рыба сакраменто	мускулы	41	0,81

Окончание табл. 4

I	2	3	4
	мускулы	52	0,44
	- " -	88	0,84
	- " -	I04	I,92
	- " -	29I	0,80
	сердце	-	0,I9
Карп	мускулы	37	0,74
	- " -	97	0,7I
	- " -	II46	2,34
	сердце	-	0,I7
	печень	-	2,62
Желтый окунь	мускулы	I0	0,30
	- " -	I7	0,23
	- " -	67	I,I4
	- " -	80	2,83
	- " -	I0I	2,8I
	- " -	III	I,67
	сердце	-	I,8
	печень	-	2,45
Белый окунь	мускулы	48	0,34
	- " -	56	2,22
	- " -	98	I,66
	- " -	420	3,40
	- " -	673	3,I9
	сердце	-	2,07
	печень	-	8,25

Карп и черная рыба сакраменто являются всеядными рыбами, их основная пища - детрит, водоросли, наземные и водные насекомые, зоопланктон и т.п.

Желтый окунь также питается растительным материалом, однако предпочитает животных, составляющих более высокий трофический уровень. Это отражается в более высоком уровне накопления ртути в мускулах и печени. Рыба обычно составляет диету белого окуня. Хищник накапливает самый значительный запас ртути, осо-

бенно в печени. И во всех видах уровень содержания ртути растет с весом /30/.

Целая серия работ посвящена проблеме миграции и накопления в биоте ртути в Финляндии.

В водохранилищах и озерах северной части Финляндии изучалось накопление ртути в рыбе и волосах людей, ею питающихся. Было установлено, что в водохранилищах уровень содержания ртути был выше, чем в контрольных озерах (табл. 5 /31/).

Таблица 5 /31/

Содержание ртути в мясе рыб из водохранилищ и озер северной Финляндии

Водохранилища и озера, вид рыбы	Содержание ртути в мг/кг			
	щука	окунь	плотва	белорыбица
Водохранилища:				
Локка	0,32(0,09-0,7)	0,24(0,02-48)	-	-
Партипата	0,5(0,1-0,83)	0,32	0,32(0,3-0,33)	0,2(0,007-0,3)
Кеми-ярви	0,38(0,18-0,75)	0,15(0,12-0,17)	-	0,07(0,06-0,08)
Озеро Луиро-ярви	0,04	-	0,2(0,14-0,24)	0,05(0,03-0,08)

Представляет интерес исследование содержания ртути в волосах населения, которое живет на берегу этих водоемов и питается местной рыбой. Было найдено, что в волосах людей, живущих у водохранилищ, уровень ртути в 3 раза выше, чем у живущих по берегам озер. В среднем содержание ртути достигало в волосах 15мг/кг при максимальном значении в 30 мг/кг. Содержание ртути у мужчин было в 1,8 раза выше, чем у женщин. Ртуть накапливается у людей среднего возраста, достигая максимума в 54 года. Была найдена положительная корреляция между содержанием ртути в рыбе и в волосах у людей, живущих по берегам водохранилищ. Такой корреляции не было у населения, живущего по берегам озер. Согласно финскому лимиту безопасности, рыбу, содержащую от 0,5 до 1,0 мг/кг

можно употреблять в пищу не более 500 гр в неделю /31/.

Корреляцию между параметрами качества вод и содержанием ртути в северной щуке изучали в 35 лесных озерах и 10 водохранилищах, расположенных в центральной части Финляндии /32/. Было установлено, что концентрация ртути в щуке колеблется от 0,21 до 1,02 мг/кг в озерах и от 0,42 до 1,80 мг/кг в водохранилищах. Авторы считают, что в водохранилищах главным поставщиком ртути в экосистему являются растворенные органические вещества, поступающие из залитых почв. Корреляционный анализ показал несомненную положительную связь между органическим материалом и уровнем содержания ртути в телах щуки. Коэффициент корреляции между ртутью в мясе щуки и показателями качества вод в осенний период был следующим: ХПК - 0,7; цветность - 0,52; высокомолекулярные соединения органического вещества - 0,52; низкомолекулярные соединения органического вещества - 0,59; pH - (-0,51); фосфор - 0,49; общий азот - 0,44 /32/.

К сожалению, не были изучены формы миграции ртути и её накопление по пищевым цепям. Поэтому неясно, какая часть ртути попадает в рыбу с пищей, а какая с водой. Применение регрессионного анализа все же не позволило объяснить причин колебания ртути в теле щуки.

В другой работе, посвященной этой проблеме, показаны уровни накопления ртути в рыбе, выловленной в новых и старых водохранилищах. Как правило, в новых водохранилищах уровень накопления ртути в рыбе выше. Однако в одном из них наблюдается уменьшение уровня содержания ртути в щуке и окуне. Пределы колебания ртути в мясе щуки - 0,32-2,1 мг/кг, в окуне 0,35-1,4 мг/кг, в плотве 0,13-0,79 мг/кг. Найдена хорошая корреляционная связь между возрастом водохранилища (коэфф. корреляции =-0,717), ХПК (коэфф. корреляции = 0,565) и pH (коэфф.корреляции =-0,558). Эксперименты с залитыми почвами показали возможность выноса ртути из них /33/. В статье говорится также о высоких содержаниях ртути в зоопланктоне (выше 20 мг/кг сырого веса), что вероятнее всего и приводит к накоплению ртути в мясе рыб. Отсутствует количественная оценка роли питания и потребления воды в процессе поступления ртути в организм рыб.

3.3. Токсичность ртути

Ртуть остротоксична для многих гидробионтов при концентрации выше I мкг/л. Так, исследования, проведенные на *Daphnia magna* как модельном организме при оценке токсичности тяжелых металлов, показали, что в острых токсичных тестах в 2-х дневных опытах $ЛК_{50}$ *Hg* составила 0,0038 мг/л. В порядке уменьшения токсичности изучаемые металлы располагались следующим образом:

Hg > Ag > Cu > Zn > Cd > Co > Cr > Pb > Ni > Sn /34/.

Изучение влияния тяжелых металлов на планктонных ракообразных озер Квебека также свидетельствовало о большей токсичности ртути, хотя было установлено, что смесь металлов токсичнее, чем каждый в отдельности /35/. Установлено, что из целого ряда тяжелых металлов ртуть оказывает наиболее токсичное действие на фитопланктон Белого моря /36/.

Острая токсичность хлорида ртути для морских и пресноводных беспозвоночных была констатирована при определении $ЛК_{50}$ в течение 48, 72 и 96 часов действия. Было показано, что ртуть токсичнее меди в 64 и цинка - в 49 раз для половозрелых особей креветок *Matapenaeus dopsoni*, а для ювенильных - в 42 и 30 раз, соответственно /37/.

В /4/ указывается, что все соединения ртути высокотоксичны для водных растений, морских и пресноводных беспозвоночных, а также рыб.

В результате исследований влияния хлорида ртути на водные растения установлено, что этот катион оказывает действие на рост /4,37-42/, пигментный состав водорослей /43/, изменение лаг-фазы /4I/, вызывает повреждение листьев /44/. Так, в опытах с *Zostera marina* определяли накопление тяжелых металлов и их влияние на рост растений. Инкубирование растений в морской воде до 19 суток при концентрации металлов 0,I; 0,5; 5,5$\cdot$I0^{-3} М свидетельствовало, что ртуть накапливается в основном в корнях, а по способности аккумулироваться в стеблях и листьях металлы располагаются в порядке *Zn ≥ Cu > Cd > Hg > Pb*. Содержание металлов в течение опытов увеличилось в растениях в 1850 раз, что значительно ингибировало их рост /40/.

В /45/ в экспериментах с зеленой водорослью *Scenedesmus*

quadricauda установлено, что медь и ртуть, причем последняя в большей степени, влияют на длительность лаг-фазы растения, увеличивая её до 12-15 суток. Однако это не мешает культуре водорослей к концу эксперимента иметь численность клеток, мало отличающуюся от контроля, т.е. не изменяет конечной биомассы этого вида водорослей. Капков и Шидловская, исследуя влияние тяжелых металлов (в том числе и ртути) на популяции массовых видов морского фитопланктона, выявили различия в устойчивости водорослей экологически близких групп к токсикантам. По реакции на присутствие в водной среде тяжелых металлов выделены 2 группы водорослей: первая - продукция которых не изменялась даже при колебании их численности в 2-3 раза, и вторая - продукция которых возрастала или уменьшалась пропорционально их численности. Этим авторы объясняют тот факт, что продукция фитопланктона при добавлении в среду сублетальных концентраций металлов иногда остается близкой к контролю. В то же время эти металлы вызывают значительные изменения структурных характеристик сообщества в сторону увеличения численности более устойчивых мелких форм водорослей /46/.

В /44/ показано, что действие ртути на *Hydrilla verticillata*, *Pistia stratiatas* и *Salvinia molesta* в концентрациях 1-1000 мкг/л в течение 1,3 и 5 часов проявлялось не только в повреждении листьев, но и в сокращении содержания хлорофилла и уменьшении фитомассы. Причем положительную связь между индексом повреждения листьев и концентрацией ртути для плавающих растений предложено использовать для биомониторинга.

Некоторые факторы среды могут изменять токсичность соединений ртути для водорослей. Например, в /47/ приводятся данные о совместном воздействии на организмы ртути и кадмия, ртути и цинка. В зависимости от концентрации металлов наблюдается их синергизм или антогонизм. Последний обнаружен при совместном действии ртути (25 мкг/л) и кадмия (25-100 мкг/л) на фитопланктон Белого моря /36/. Влияние ртути уменьшается в присутствии органических хелатов и взвешенных частиц /48,49/. Так, в опытах по определению действия тяжелых металлов (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}) на скорость ассимиляции ^{14}C естественными сообществами фитопланктона установлено, что наличие в воде хелатов типа НТА,

гуминовых кислот и взвешенных веществ приводит в большинстве случаев к восстановлению ассимилирующей способности в результате снижения токсичности металлов за счет связывания их в комплексы или адсорбции на поверхности взвеси. Последнее особенно характерно для ртути. В то же время ртуть в присутствии НТА становилась более токсичной для фитопланктона, представленного в основном диатомовыми водорослями *Tabellaria flocculosa*, *Synedra sp.* и *Asterionella formosa* /49/. Токсичность ртути для растений часто коррелирует с величиной pH и содержанием фосфатов и кальция в водной среде /4,50,51/. Тем не менее, однозначно утверждать, что понижение значения pH приводит к увеличению токсичности ртути нельзя, так как имеются противоположные результаты /52/. По-видимому, можно полагать, что влияние pH определенным образом сказывается на механизме проникновения различных форм металла через клеточные мембраны водных организмов /51/.

Большое внимание исследователей уделяется изучению вопросов взаимодействия тяжелых металлов с пресноводными и морскими беспозвоночными, что связано с четко выраженными эффектами токсичности, а также возможностью использования этих организмов в качестве тестобъектов.

Острая токсичность соединений ртути для пресноводных и морских беспозвоночных зависит от их видовой принадлежности /53-55/, стадии развития /35,37,56-58/, а также таких параметров среды, как pH, температура, жесткость, соленость и других факторов /16,50,51,59-63/.

В /53/ проводилось изучение влияния на сообщество инфузорий (19 видов) катионов ртути, свинца и цинка. Действие ртути исследовалось при концентрации от 0,2 до 10 мкг/л в течение 21 дня. Было установлено, что отдельные виды пресноводных имеют различную выживаемость. Вместе с тем, для солоноватоводных инфузорий *Stylonichia mytilis* и *Euplotes* в условиях длительного культивирования (до 2х месяцев) даже максимальные концентрации $HgCl_2$ не приводили к гибели популяций инфузорий /55/.

В значительной степени влияние ртути зависит от величины особей, их пола и возраста. Так, для пресноводного краба получена статистически достоверная прямая связь $ЛК_{50}$ с размером особей: крупные особи оказались устойчивей к опытам, в которых сам-

цов и самок *Oziotelphusa senex senex* весом 10 и 20 г подвергали действию ацетата ртути в концентрации 100-800 мкг/л. Кроме того, было установлено, что скорость диффузии токсиканта во внутренние органы самок меньше, чем у самцов. Видимо, этим можно объяснить, что величина $ЛК_{50}$ для самок выше. Связанная с полом зависимость в большей степени проявлялась для крупных особей /56/.

Исследования по влиянию хлорида ртути на личинок креветок, проведенные при температуре 25-27°, pH 7,8-8,5, солености 12‰ и концентрации $CaCO_3$ 400 мг/л показали, что наиболее чувствительны к токсиканту личинки I стадии. Минимальная пороговая летальная концентрация (МПЛК) для них составляла 0,041 мг/л, для личинок У стадии МПЛК повышалась до 0,1 мг/л, а для постоляров она доходила уже до 0,325 мг/л. Предполагается, что низкие значения МПЛК на ранних стадиях развития личинок связаны с более частыми линьками в этот период развития и сравнительно тонкой кутикулой личинок /57/. Такие же закономерности были получены в экспериментах с первичножаберными моллюсками *Crepidulla fornicata* : $ЛК_{50}$ хлорида ртути при 96 ч экспонировании составила для личинок 60 и для взрослых особей - 330 мкг/л /58/.

Как указывалось выше, много исследований посвящено вопросам влияния различных параметров среды на токсичность тяжелых металлов.

В /61-64/ обобщены литературные и экспериментальные данные по состоянию тяжелых металлов в природных водах, рассмотрены их доминирующие формы, и показана роль абиотических факторов водной среды, наиболее влияющих на токсичность ионов металлов (адсорбция на взвешенных частицах, гидролиз, комплексообразование, pH, жесткость и щелочность воды).

При изучении влияния pH на химическую форму нахождения металлов и их токсичность для водной биоты, установлено, что уменьшение величины pH от 7 до 4 вызывает увеличение адсорбции бактериями ртути и свинца в отличие от других тяжелых металлов /50/. В работе /51/ показано, что в результате подкисления среды повышается доступность *Hg* для водной биоты. Выявлено также существенное различие в токсичности ртути, имеющей разную степень окисления: по степени токсичности $Hg^{2+} > Hg_2^{2+} > Hg^0$ /65/. О влиянии температуры на токсичность ртути свидетельствуют эксперименты,

проведенные с *Crepidula fornicata*. Определялась выживаемость моллюсков при 48-час. экспозиции в растворах с концентрацией ртути 200, 400; 800, 1200 и 1600 мкг/л после 13, 57 и 114 суток содержания при разной температуре. В результате установлено, что при температуре 13,5°С 48-часовая $ЛК_{50}$ составила 1100 мкг/л, при 9°С (адаптация в течение 13 суток) и 6°С (адаптация в течение 57 суток) - 1200 и 1600 мкг/л, соответственно. При 3°С и адаптации в течение 114 суток моллюски не погибали ни при одной из исследованных концентраций /59/.

Увеличение жесткости воды снижает токсичность соединений ртути для пресноводных беспозвоночных.

Сравнение токсичности ртути для *Tropocyclops prasinus mexicanus*, обитающих в двух загрязненных с высокой жесткостью воды озерах и в одном чистом с низкой жесткостью, свидетельствовало, что культура, изъятая из последнего, более чувствительна к действию ртути. Однако следует отметить, что влияние жесткости воды на токсичность ртути проявляется для этого токсиканта в меньшей степени, чем для других тяжелых металлов.

Олсон и Харел /63/ установили, что $ЛК_{50}$ ртути для эстуарных двустворчатых моллюсков увеличивается при солености воды 5,5 и уменьшается при 22‰.

Органические соединения ртути считаются более токсичными, чем неорганические, причем, токсичность металлоорганических соединений в значительной степени зависит от количества и природы органических групп. Чем длиннее углеводородная цепочка, тем выше токсичность ртути /66-71/. Особое место в токсилогических исследованиях уделяется металлоорганическим соединениям ртути. Большая токсичность органических соединений ртути для водных организмов объясняется их лучшей усвояемостью /67/. Установлено, что креветки *Crangon crangon*, получившие в корм моллюсков, собранных в загрязненных ртутью водах, накапливают 4% неорганической и 75% органических соединений ртути, причем, скорость аккумуляции последних была в 30 раз больше, чем первых. У хищных креветок, собранных в воде, содержащей ртуть, 73% от общего количества этого металла находилось в органической форме /67/.

Вместе с тем, показано /68/, что при помещении двустворчатых моллюсков *Mytilus edulis* в среду, длительное время подвергав-

щуюся загрязнению ртутью, они накапливают ртуть в процессе роста (в течение 3-х месяцев). Время полувыведения ртути у животных, находившихся в постоянно загрязненной воде, составляло 293 дня, а у обитавших в воде с периодическим поступлением соединений ртути - 53 дня. В обоих случаях ртуть находилась в моллюсках в неорганической форме.

В табл. 6 и 7 суммированы некоторые сведения о токсичности соединений ртути для пресноводных и морских беспозвоночных /4/.

Наиболее важным механизмом повреждающего действия тяжелых металлов служит отравление системы ферментов, который в основном зависит от концентрации токсикантов /79-82/.

При изучении влияния хлорида ртути на кислую и щелочную фосфатазы в гепатопанкреасе, желудке, мышце, жабре и мозге пресноводной креветки *Macrobrachium lamarei* Мурти и Шукле обнаружили происходящее во всех тканях животных ингибирование активности обоих ферментов, увеличивающееся при росте концентрации токсиканта. Причем, максимальное снижение активности кислой фосфатазы наблюдалось в гепатопанкреасе (48%) /81/. Элькина и Ильчук установили, что хлорид ртути в малых дозах вызывает активность пируватдегидрогеназы в тканях мидий, а при высоких - наоборот угнетает этот процесс /79/.

В /80/ показано, что заметное действие ртуть оказывает на пируватдегидрогеназу и сукцинатдегидрогеназу жабер и печени гонад, при этом степень влияния металла на ферменты жабер выше.

Ртуть, имея высокое сродство с амино- и сульфогидрильными группами, блокирует многие реакции и функции организмов, в связи с чем этому вопросы уделяется большое внимание различных исследователей /83-94/.

Так, в /88/ проводилась оценка биохимических изменений субклеточных фракций и получены данные о влиянии тяжелых металлов (в том числе и ртути) на синтез ДНК, РНК и АТФ, на биохимию мизосом, рибосом, а также на мембраны эндоплазматического ретикулума.

Установлено значительное усиление фагоцитоза в клетках крови моллюсков при концентрации ртути 0,1 мг/л /44/. Исследование влияния хлорида ртути (концентрации 0,038; 0,076; 0,095) на содержание гликогена в различных тканях пресноводных креветок и на

Т а б л и ц а 6 /4/

Острая токсичность соединений ртути для некоторых пресноводных беспозвоночных

Вид	Токсичность, мг/л	Температура С°	pH	Общая жесткость мгэкв/л	Литературный источник
I. *Vorticella convallaria* (простейшие)	0,005(50% смертности, I2 ч)[I]	25	7	-	72
2. *Paramecium caudata* (простейшие)	0,62(75% смертности, I ч)[2]	-	-	-	73
3. *Philodina acuticornis* (коловратки)	0,7-0,8($ЛК_{50}$, 96 ч)[3]	20	7,4-7,9	25	74
	I,6-2,I($ЛК_{50}$, 96 ч)	20	7,4-7,9	8I	74
4. *Tubifex tubifex* (олигофеты)	0,058($ЛК_{50}$, 48 ч)[3]	20	6,3	0,I	75
	0,066($ЛК_{50}$, 48 ч)	20	6,8	34,0	-"-
	0,082($ЛК_{50}$, 48 ч)	20	7,2	34,2	-"-
	0,I00($ЛК_{50}$, 48 ч)	20	7,3	26I,0	-"-
5. *Nais sp.* (олигохеты)	I000($ЛК_{50}$, 96 ч)[3]	I7	7,6	50	66
6. *Amnicola* (брюхоногие моллюски)					
яйцеклетка	2,I($ЛК_{50}$, 96 ч)[3]	I7	7,6	50	-"-
взрослые особи	0,08($ЛК_{50}$, 96 ч)	I7	7,6	50	-"-
7. *Gammarus sp.* (амфиподы)	0,0I($ЛК_{50}$, 96 ч)[3]	I7	7,6	50	-"-
8. *Chironomus sp.* (двукрылые)	0,02($ЛК_{50}$, 96 ч)[3]	I7	7,6	50	-"-

Таблица 7 /4/

Острая токсичность соединений ртути для некоторых морских беспозвоночных

Вид	Токсичность, мг/л	Температура, С°	pH	Солёность, %	Литературный источник
I. *Capitella capitata*	0,I(ЛК$_{50}$, 96 ч)[3]	-	7,8	-	76
2. *Neathes arenceodentata* (полихеты)	0,I(ЛК$_{50}$, 28 дн)[3]	-	7,8	-	-"-
3. *Rangia cuneata* (двустворчатые моллюски)	5,I(ЛК$_{50}$, 96 ч)[3]	24	-	I	63
	I0,0(ЛК$_{50}$, 96 ч)[3]	24	-	5,5	-"-
	8,7(ЛК$_{50}$, 96 ч)[3]	24	-	22	-"-
4. *Mercenaria mercenaria* (двухстворчатые моллюски)	0,0I5(ЛК$_{50}$, I2 дн)[3]	25	-	24	77
5. *Crassostrea virginica* (устрицы)	0,0I2(ЛК$_{50}$, I2 дн)[3]	25	-	24	-"-
6. *Crassostrea gigas* (устрицы)	0,006(ЛК$_{50}$, 48 ч)[3]	20	8,I	33,8	72
7. *Cancer magister* (крабы)	0,02I(ЛК$_{50}$, 48 ч)[I]	20	8,I	33,8	-"-
	0,007(ЛК$_{50}$, 48 ч)	20	8,I	33,8	-"-

I – нитрат ртути, 2 – ртутьнитратфенил, 3 – двухлористая соль ртути.

уровень глюкозы в гемолимфе показало, что токсикант вызывает уменьшение содержания гликогена в гепатопанкреасе, мышцах, жабрах, кишечнике, причем, наибольшее снижение гликогена наблюдалось в гепатопанкреасе /47/.

В /87/ обнаружена обратно пропорциональная зависимость изменения уровня гликогена в тканях двустворчатых моллюсков при сублетальных концентрациях ртути и содержания молочной кислоты, что объясняется индукцией ртутью тканевой гипоксии.

В /86/ описан процесс последовательного нарушения физиологических функций яичников креветок в результате влияния хлорида ртути в концентрации от 0,004786 мг/л (96 ч экспозиция) до 0,009121 мг/л (24 ч экспозиция): увеличение вакуолизации ооцитов с последующим разрушением оолеммы и слиянием соседних ооцитов. Ртуть действует и на ряд функций клеточных мембран, нарушая в частности их проницаемость для сахаров и аминокислот. Имеются данные о влиянии сублетальных концентраций ртути на подавление ацетилхолина с одновременным накоплением ацетилхолинэстеразы в пресноводном моллюске *Parraysia rugosa*, что ,по-видимому, связано с блокированием ртутью активных центров энзимов /93/. Наличие ртути (от 0,25 до 1,0 мг/л) вызывает изменение гемолимфы и осморегуляции у зеленого краба *Carcinus maenas*/82/, влияет на уровень серотина в педальных ганглиях моллюсков /92/, нарушает чувствительность к химическому раздражению нейронов при концентрации 10^{-6} м/л, что предположительно связывают с изменением структуры рецепторов /92/, подавляет потребление кислорода моллюсками, которое снижается в зависимости от содержания металла (от 1,0 до 10,0 мкг/л) на 4-46% /89/.

Процессы комплексообразования имеют большое значение не только для детоксикации ионов тяжелых металлов непосредственно в водной массе, но и в случае попадания в организм животных /59, 95-99/. Так, при исследовании влияния ртути на мидий на 4-7-й день экспозиции наблюдали накопление низкомолекулярных белков, связывающих металл /95/. Доминирующая форма белков представляла димер, в котором субъединицы были связаны дисульфидными связями. В работе /96/ приводятся данные по образованию комплексов между ртутью и высокомолекулярными белками, а также металлотионеинами, и низкомолекулярными белками. При изучении состава ртуть-связан-

вающих белков из жабр мидий установлены две разновидности белков - с молекулярной массой 20-25 и 10-12 кД /99/.

Для рыб, также как и для других гидробионтов, токсичность ртути зависит от их видовой принадлежности, стадии развития и условий окружающей среды. Рыбы наиболее подвержены ртутной интоксикации на ранней стадии развития: $ЛК_{50}$ (168 ч) неорганической ртути для икринок, мальков и смолта нерки равны 4, 180 и 220 мкг/л.

Органические соединения ртути также более токсичны для рыб, чем неорганические. Так, $ЛК_{50}$ при 24 ч экспозиции для фингерлингов радужной форели составляют для хлорида метилртути и хлорида ртути 0,125 и 0,90 мг/л, соответственно /4/. Рост температуры и снижение содержания кислорода в воде могут увеличивать гибель рыб за счет ртутного загрязнения воды и поллютантов. При этом установлено, что рыбы с жаберным дыханием менее стойки к воздействию ртути. В более жесткой воде токсичность ртути для рыб проявляется в меньшей степени, однако в начальной стадии токсикоза влияние жесткости незначительно /4/.

Токсичное действие ртути на молекулярном уровне связано с нарушением клеточного метаболизма в результате блокирования биохимических реакций, а также обменных процессов. К ним относится:
- ингибирование синтеза ферментов и протеинов в печени, почках, головном мозге. Причем установлено, что ионы ртути не в состоянии проникнуть в мозг и поэтому их токсичность проявляется в любом органе, кроме мозга. Вместе с тем, метилртуть может растворяться в жирах, в результате чего накапливается в мозге, вызывает снижение активности фосфотазы.

Токсическое действие на тип ртути проявляется в следующих явлениях:
- структурные изменения эпидермальной слизи рыб;
- снижение жизнеспособности спермы, задержка эмбриогенеза и уменьшение выживаемости второго поколения мальков;
- ухудшение обонятельной функции, зрения, дыхания;
- уменьшение времени регенерации плавников рыб;
- ухудшение способности к саморегуляции.

Все это приводит к снижению способности рыб к воспроизводству и выживанию, а также может вызывать перечисленные измене-

ния и в последующих поколениях /4,18/.

Для радужной форели острое воздействие неорганической ртути в начальный период проявляется в морфологических изменениях жабер, что приводит к гибели рыб от асфиксии. К летальному исходу могут приводить ацидоз и несбалансированность содержания хлоридов и тем. Кроме того, влияние ртути вызывает нарушение почечных канальцев и в поджелудочной железе форели.

Известно, что под действием ртути тормозится активность более 100 ферментов при блокировании в них сульфгидрильных групп (-SH) токсикантом.

Сродство катионов тяжелых металлов к сульфгидрильным группам пропорционально нерастворимости сульфидов металлов и пропорционально их токсическому действию. По этим признакам металлы выстраиваются в ряд: Hg > Ag > Cu > Pb > Cd > Ni > Zn > Fe > Mn Эксперименты по определению токсичности этих металлов, проводимые на икре рыбы *Fundulus heteroclitus*, а также рыбах гуппи и колюшках показали, что между $ЛК_{50}$ и произведением растворимости сульфидов указанных токсикантов существует четко выраженная обратная зависимость (коэффициенты корреляции от -0,82 до -0,92) /18/.

Проведенные эксперименты на икре и личинках кеты и кижуча свидетельствуют, что под действием ртути в условиях повышенной концентрации токсиканта повышается общая сопротивляемость популяции. Это объясняется гибелью на ранних стадиях онтогенеза наиболее слабых особей, а также одновременным приспособлением рыб к токсическому влиянию не только на популяционном, но и на организационном уровне. Присутствие в организме рыб сравнительно высоких концентраций тяжелых металлов и их выживаемость в этой ситуации приводит к выводу, что в организме гидробионтов существуют специфические системы гемеостаза, нейтрализующие токсическое действие металлов. Установлено, что откликом организма животных на присутствие токсикантов является интенсификация синтеза металлотионеинов, которые выполняют защитную функцию детоксикации избыточных количеств тяжелых металлов. По-видимому, при поступлении во внутренние органы рыб тяжелых металлов их детоксикация происходит за счет уже имеющихся сульфгидрильных связей. При исчерпании этого резерва начинается биосинтез металлотионеина

В настоящее время при исследовании биохимических процессов метаболизма ртути в организме водных животных были обнаружены низкомолекулярные металлопротеины, отличающиеся по структуре от металлотионеинов, но также выполняющие функцию детоксикации. Однако основную роль в снижении токсического действия ртути играет металлотионеиновая система.

Литература

I. Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Физико-химические основы биотестирования металлов в природных водах // Методы биоиндикации и биотестирования природных вод / Госкомгидромета СССР; Гидрохимический институт. - Л.: Гидрометеоиздат, 1987. - Вып. I. - С. 48 - 58.

2. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии / Отв. ред. Богданов Ю.А.; АН СССР. Институт океанологии. - М.: Наука, 1983. - 159 с.

3. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений / Отв. ред. Бетехтин А.Г.; АН СССР. Отделение геолого-географических наук. - М.; Л.: Изд. АН СССР, 1955. - 330 с.

4. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: Мир, 1987. - С. 162 - 168.

5. Rekolainen S., Verta M., Järvinen O. Mercury in snowcover and zainfall in Finland 1983 - 1984 / Water Research Istitute, National Board of Waters, Finland. - 1986. - N 65. - 310 p.

6. Коркина Н.М., Жук Л.И., Филициан Е.С. Химические примеси в леднике Актру на Алтае // Материалы гляциологических исследований. - 1983. - Вып. 47. - С. 2II - 216.

7. D'Itri F. Mercury in the aquatic ecosistem - Bioassay // Techn. and Environ. Chem. Ann. - Arbor, 1973. - P. 3 - 70.

8. Miller R. The role of humic acids in the uptake and release of mercury by freshwater sediments // Verh. Int. Ver. teoret and angea. Limnol. - 1975. - N 19. - P. 2082 - 2086.

9. Kudo A., Hart J. Uptake of inorganic mercury by bed sediments // J. of Environ. Qual. - 1974. - Vol. 3. - P. 273 - 278.

10. Rekolainen S., Verta M., Liehu A. The effect of airborne mercury and peatland drainage on sediment mercury contentsin some Finnish forest lakes / Water Research Institute, National Board of Waters, Finland. - 1986. - N 65.

11. Johansson K. Mercury in sediment in Swedish forest lakes // Verh. Internat. Verein. Limnol. - 1985. - Vol. 22. - P. 2359 - 2363.

12. Ouellat M., Jones H. Historical changes in acid precipitation and heavy metals deposition originating from fossil fuel combustion in eastern North America as revealed by lake sediment geochemistry // Wat. Sci. Tech. - 1976. - Vol.45. - P. 115 - 130.

13. Nelson H., Larsen B., Jenne E., Sorg D. Mercury Dispersal from Lode Sources in the Kuskokwim River Drainage, Alaska // Science. - 1977. - Vol. 198, N 4319. - P. 820 - 824.

14. Reimers R., Krenkel P. Kinetic of mercury adsorption and desorption in sediments // J. Water Pollut. Control Federation. - 1974. - Vol. 46. - P. 352 - 365.

15. Морозов Н.П., Петухов С.А. Концентрация микроэлементов в поверхностной пленке морских и океанических вод // Тихоокеанский XIУ научный конгресс: Тез. докл. - Хабаровск, 1979. - С. 62 - 63.

16. Виноградов А.П. Химический элементный состав организмов и периодическая система Д.И. Менделеева // Труды биогеохимической лаборатории. - 1935. - Т. 3. - С. 5 - 30.

17. Патин С.А. Некоторые особенности распространяемости металлов в экосистеме пелагиали океанов // Океанология. - 1973. - Т. 13, № 2. - С. 255 - 259.

18. Морозов Н.П., Петухов С.А. Микроэлементы в промысловой ихтиофауне Мирового океана. - М.: Агропромиздат, 1986. - 159 с.

19. Peterson C., Klawe W., Sharp G. Mercury in tunas: a review // Fish. Bull. - 1973. - Vol. 71, N 3. - P. 603 - 613.

20. Topping G., Graham W. Mercury levels in ling. Logfish and blue whiting in relation to lenght, weight and sampling area // JCES. C. P. - 1978. - Vol. E. - P. 34.

21. Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - 144 с.

22. Potter L., Kidd D., Standiford D. Mercury levels in lake Powell // Environ. Sci. and Technol. - 1975. - Vol. 9, N 1. - P. 13 - 15.

23. Guertin G. Incidences sur l'ehvironnment du projet d'amenagement hydro-electrique de la baie james // Colloque international sur l'incidence des grands projets d'amenagement hydraulique sur l'environnment. - Paris, 1986. - P. 1 - 34.

24. Eriksson C., Mortimer D. Mercury uptake in rooted higher aquatic plants // Verh. Int. Ver. theoret. und angew. Limnol. - 1975. - Vol. 19, N 3. - P. 2087 - 2093.

25. Kent J., Johnson D. Mercury, arsenic and cadmium in fish, water and sediments of Amerikan Falss Reservoir, Idaho, 1974 // Pesticides Monitoring Journal. - 1979. - Vol. 13, N 1. - P. 35 - 40.

26. Jinghua W. Water quality in Gaunting reservoir // Water, air and soil Pollut. - 1986. - Vol. 29, N 2. - P. 149.

27. Leozio C., Fossi C., Focardi S. Heavy metals and selenium variation in a migratory bird wintering in mercury-polluted lagoon // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1986. - Vol. 2, N 37. - P. 219 - 225.

28. Abernathy A., Cumbie P. Mercury Accumulation by bass in recently impounded reservoirs // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1977. - Vol. 17, N 5. - P. 595 - 601.

29. Cox J., Carnahan J., DiNunzio. Source of mercury in fish in new impoundments // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1979. - Vol. 23, - P. 779 - 783.

30. Cooper J. Total mercury in fishes and selected biota in Lahontan reservoir, Nevada: 1981 // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1983. - Vol. 31. - P. 9 - 17.

31. Lodenius M., Seppänen A., Herranen M. Accumulation of mercury in fish and man from reservoirs in Northern Finland // Water, Air and Soil Pollut. - 1983. - Vol. 19. - P. 237 - 246.

32. Mannic J., Verta M., Kortelainen P., Rekolainen S.

The effect of water quality on the mercury concentration of northern pike in finnish forest lakes and reservoirs / Water Research Institute; National Board of Water. Finland. 1986. – N 65. – P. 30 – 43.

33. Verta M., Rekolainen S., Kinnunen K. Causes of increased fish mercury levels in finnish reservoirs / Water Research Institute; Nation Board of Water. Finland. – 1986. – N 65. – P. 44 – 58.

34. Khaugarot B.S., Ray P.K., Chandra H. Daphnia magna as a model to assess heavy metal toxicity: comparative assessment with mouse system // Acta hydrochim et hydrobiolb. – 1987. – Vol. 15, N 4. – P. 427 – 432.

35. Labande M., Pinel-Alloul B. Toxicite des metaux lourds sur les crustcés planctoniques des lacs du Québec // Sci. et tech. eau. – 1984. – Vol. 17, N 3. – P. 253 – 259.

36. Шидловская Н.А., Тришина О.А., Калков В.И. Влияние тяжелых металлов на фитопланктон Белого моря // Проблемы изучения рационального использования и охраны природных ресурсов Белого моря: Тез. докл. регион. конференции. – Архангельск, 1985. – С. 193 – 194.

37. Sivadasan C.R., Nambisan P.N.K., Damadaran R. Toxicity of mercury, copper and zinc to the prawn Matapenaeus dopsoni // Curr. Sci. (India). – 1986. – Vol. 55, N 7. – P. 337 – 340.

38. Hariss R.C., White D.B., Macfarlane R.B. Mercury compounds reduce photosynthesis by plancton // Science. – 1970. – P. 736 – 737.

39. Hildebrand S.G., Straud R.H., Huckabee. Mercury accumulation of fish and invertebrates of the North Fork Holston River. Virginia and Tennesse // J. Environ. Qual. – 1980. – Vol. 9. – P. 393 – 400.

40. Zyngby J.E., Brix H. The uptake of heavy metals in eelgrass Zostera marina and their effect on growth // Ecol. Bull. – 1984. – Vol. 36. – P. 81 – 89.

41. Сейсума З.К. Воздействие свинца и ртути на зоопланктон Рижского залива в эксперименте in situ // Экспериментальная водная токсикология. – 1987. – № 12. – С. 36 – 51.

42. Цвылев О.П., Ткаченко В.Н. Использование одноклеточных водорослей для биологического анализа токсичности загрязняющих веществ // Биотестирование природных и сточных вод. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. - С. 17 - 30.

43. Куликова И.Р. Раздельное и совместное воздействие тяжелых металлов на пигментный состав водорослей в контролируемой экосистеме in situ // Экспериментальная водная токсикология. - 1987. - № 12. - С. 52 - 67.

44. Mhafre G.N., Chaphekar S.B. The effect of mercury on some aquatic plants // Envir. Pollut. - 1985. - Vol. A39, N 3. - P. 207 - 216.

45. Осокина О.Б., Гапочка Л.Д., Заидова У.Г., Дрожжина Т.С. Токсичность меди и ртути для зеленой водросли // Науч. докл. высш. школы. Сер. Биол. науки. - 1984. - № 9. - С. 61 - 64.

46. Капков В.И., Шидловская Н.А. Оценка влияния сублетальных концентраций тяжелых металлов на морской фитопланктон // 5 съезд Всесоюзного гидробиологического общества, Тольятти, 15 - 19 сентября 1986 г.: Тез. докл. - Ч. 2. - Куйбышев, 1986. - С. 196 - 197.

47. Stratton G.W., Corke C.T. The effect of mercuric cadmium and nickel ion combinations on a blue-green alga // Chemosphere. - 1979. - Vol. 8. - P. 731 - 740.

48. Hollibaugh J.T., Seibert D.L., Thomas W.H. A comparison of the acute toxicities of ton heavy metals to phytoplankton from Saanich Inlet. - Canada // Estuar. and Coast. Marine Sci. - 1977. - Vol. 10. - P. 93 - 105.

49. Hongve D., Skogheim O.K., Hindar A., Abrahamsen H. Effects of heavy metals in combination with NTA, humic acid and suspended sediment of natural phytoplankton photosynthesis // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1980. - Vol. 25, N 4. - P. 594 - 600.

50. Cambell P.G.C., Stokes P.M. Acidification and toxicity of metals to aquatic biota // Can. J. Fish. and Aquat. Sci. - 1985. - Vol. 42, N 12. - P. 2034 - 2049.

51. Stokes Pomela M., Bailey R.C., Groulx G.R. Effects of acidification on metal availability to aquatic biota - with

special reference to filamentous algae // Environ. Health. Perspect. - 1985. - N 63. - P. 79 - 87.

52. Freedman M.L., Cunningham P.M., Schindler J.E., Zimmerman M.J. Effect of lead speciation on toxicity // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1980. - Vol. 25, N 3. - P. 389 - 393.

53. Fernandez-Leborans G., Antonio-Garcia M.T., Corpas Vasauez. Les effets de trois cations (plomb, zinc, mercure) sur une communauté de protozoaires ciliés. Dynamique les populations et capacité bioindicatrice // Ann. Sci. natur. Zool. et biol. anim. - 1986 - 1987. - Vol. 8, N 3. - P. 173-189.

54. Surma-Aho K., Paasivirta J., Rekolainen S., Verta M. Organic and inorganic mercury in food chain of some lakes and reservoirs in Finland // Chemosphere. - 1986. - Vol. 15, N 3. - P. 353 - 372.

55. Грозлов А.О. Адаптация инфузорий к тяжелым металлам // Физиология и биохимия гидробионтов. - Ярославль, 1987. С. 121 - 127.

56. Victoriamma P.C., Radhakrishnaiah K. Size and sex-related tolerance to mereory in the freshwater crab, Oziotelphusa senex senex // Compar. Physiol. and Ecol. - 1986. - Vol. 11, N 3. - P. 127 - 130.

57. Piyan B.T., Law A.T., Cheah S.H. Toxie levels of mercury for sequential larval stages of Macrobrachium rosenbergii // Aquaculture. - 1985. - Vol. 46, N 4. - P. 353 - 359.

58. Thain J.E., Effects of mercury on the prosobranch mollusc Crepidula fornicata: acute lethal toxicity and effects on growth and reproduction of chronic exposure // Mar. Environ. Res. - 1984. - Vol. 12, N 4. - P. 285 - 309.

59. Harrison F.L., Watness K., Nalson D.A., Miller J.E., Calabrese A. Mercury - binding proteins in the slipper limpet, Crepidula fornicata, exposed to increased soluble mercury // Esturies. - 1987. - Vol. 10, N 1. - P. 78 - 83.

60. Ho Ming-Shan, Zubkoff P.L. The effects of mercury, copper and zinc on calcium uptake by larvae of the clam, Mulinia lateralis // Water, Air and Soil Pollut. - 1982. - Vol.17, N 4. - P. [illegible] - 414.

61. Линник П.Н. Формы миграции тяжелых металлов и их действие на гидробионтов // Экспериментальная водная токсикология. - 1986. - № II. - С. II4 - I54.

62. Lalande M., Pinel-Alloul B. Acute toxicity of Cd, Cu, Hg, Zn to Tropocyclops prasinus mexicanus from three Quebec lakes // Environ. Toxicol. and Chem. - 1986. - Vol. 5, N 1. - P. 95 - 102.

63. Olson K.R., Harrel R.C. Effect of salinity on acute toxicity of mercury, copper and chromium for Rangia cuneata (Pelecypoda, Mactridae) // Contrib. in Marine Sci. - 1973. - Vol. 17. - P. 9 - 13.

64. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1986. - 268 с.

65. Nelson J.D., Blair W., Brincman F.E. et al. Bio-degradation of phenylmercuric acetate by mercury-resistant bacteria // Appl. Microbiol. - 1973. - Vol. 26, N 3. - P. 321 - 326.

66. Rehwoldt R., Lasko C., Shan C., Wirhowski E. The acute toxicity of some heavy metal ions toward benthic organisms // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. - 1973. - Vol. 10. - P. 291 - 294.

67. Hansulrik Riisgard, Per Famms. Accumulation of inorganic and organic mercury in shrimp Crangon crangon // Mar. Pollut. Bull. 1986. - Vol. 17, N 6. - P. 255 - 257.

68. Riisgard H.U., Rierboc T., Mohlenberg F., Drabxk J. Accomulation, alimination and chemical speciation of mercury in the bivalves Mytilus edulis and Macoma balthica // Mar. Biol. - 1985. - Vol. 86, N 1. - P. 55 - 62.

69. Кобзев В.А. Взаимодействие загрязняющих почву тяжелых металлов и почвенных микроорганизмов // Тр. Ин-та эксперим. метеорологии. - 1980. - Вып. IO (86). - С. 5I - 66.

70. Fagerström T., Jernelov A. Some aspects of the quantitative ecology of mercury // Verh. Int. Ver. theoret. und angew. Limnol. - 1972. - Vol. 6, N 10. - P. 1193 - 1202.

71. Langley D.G. Mercury methylation in an aquatic environment // J. Wat. Pollut. Control Fed. - 1973. - Vol. 45, N 1. - P. 44 - 51.

72. Sartory D.P., Lloyd B.Y. The toxic effects of selected heavy metals on unadapted populations of Vorticella convallaria var. Similis., 1976 // Water Research. - 1976. - N 10. - P. 1123 - 1127.

73. Mills W.L. Water quality bioassay using selected protozoa // J. Environ. Sci. and Health All. - 1976. - N 1. - P. 491 - 500.

74. Buikema A.L., Cairns J.J., Sullivan G.W. Philodina acuticornis (Rotifera) as a bioassay organism for heavy metals // Water Resour. Bull. - 1974. - N 10. - P. 648 - 661.

75. Carr R.A., Jones M.M., Russ E.R. Anomalous mercury in near bottom water of a mid - Atlantic Rift Valley // Nature. - 1974. - N 251. - P. 89 - 90.

76. Reish D.L., Martin J.M., Piltz F.M., Word J.G. The effect of heavy metals on laboratory populations of two polychaetes with comparisons to the water quality conditions and standards in southern California marine waters // Water Res. - 1980. - N 10. - P. 299 - 302.

77. Calabrese A. , MacInnes D. , Nelson D.A., Miller I.E. Survival and growth of bivalve larvae under heavy-metal stress // Mar. Biol. - 1977. - Vol. 41. - P. 179 - 182.

78. Glickstein N. Acute toxicity of mercury and selenium to Crassostrea gigas embryos and Cancer magister larvae // Mar. Biol. - 1978. - Vol. 49. - P. 113 - 117.

79. Элькина В.А., Ильчук Т.С. Интенсивность биосинтеза белка и энергетических процессов в тканях черноморских мидий при воздействии солей ртути и других токсикантов // Материалы научной конференции молодых ученых Одесского университета. Одесса, I6 - I7 мая I985 г. Сер. Биология. - Одесса: ОГУ, I987. - С. 38 - 44.

80. Иванова Л.П., Костылев Э.Ф., Петров С.А. К изучению влияния ртути на углеводородный обмен черноморских мидий // Биологические ресурсы водоемов в условиях антропогенного воздействия. - Киев, I985. - С. 93 - 96.

81. Murti Ram.Omkar, Shukla G.S. In vitro effect of mercuric chloride on acid and alkaline phosphatage activity of a freshwater prawn // Arch. Hydrobiol. - 1985. - Vol. 103, N 3. - P. 371 - 374.

82. Bjerregaard P., Vislie T. Effect of mercury on ion and osmoregulation in the shore crab Carcinus meanas // Comp. Biochem. and Physiol. - 1985. - Vol. C82, N 1. - P. 227 - 230.

83. Cheng Thomas C., Sullivan J.T. Effects of heavy metals of phagocytosis by molluscan hemocytes // Mar. Environ. Res. - 1984. - Vol. 14, N 1 - 4. - P. 305 - 315.

84. Shukla G.S., Murti Omkar Ram. Mercuric chloride intoxication in fresh water prawn. 1: Effect on carbohydrate metabolism // Ecotox. and Environ. Satety. - 1984. - Vol. 8, N 3. - P. 284 - 288.

85. Balogh L., Salanki J. The Dynamics of mercury and cadmium uptake into different organs of Anodonta cygnea // Water Res. - 1984. - Vol. 18, N 11. - P. 1381 - 1387.

86. Sarojini R., Victor B. Toxicity of mercury on the ovaries of the caridean prawn, Caridina rajadhari (Bauvier) // Curr. Sci. (India). - 1985. - Vol. 54, N 8. - P. 398 - 400.

87. Lakshmanan P.T., Nambisan P.N.K. Tissue lactic acid and glycogen level of molluscs exposed to Cu and Hg // Curr. Sci. (India). - 1985. - Vol. 54, N 10. - P. 478 - 479.

88. Viarengo Aldo. Biochemical effects of trace metals // Mar. Pollut. Bull. - 1985. - Vol. 16, N 4. - P. 153 - 158.

89. Baby K.V., Menon N.R. Oxygen uptake in the brown mussel, Perna idica (Kuriaskose Nair) under Sublethal stress of Hg, Cd, Zn // Indian J. Mar. Sci. - 1986. - Vol. 15, N 2. - P. 127 - 128.

90. Нилов В.И., Развитие Daphnia carinata King в условиях загрязнения тяжелыми металлами: Деп. рук. - 1986. - II с. - Гидробиол. журн. - 1986. - II с. - (Рук. деп. в ВИНИТИ 16.07.86, № 5132-В).

91. Rózsa Katalin, Salánki J. Effect of heavy metals on the chemosensitivity of neuronal somata of lymnaea stagnalis // Heavy Metals Water Organ. - Budapest, 1985. - P. 387 - 399.

92. Hiripi Z., Salánki J., Stefano G.B., Assanah P.A. Heavy metal pollution influences serotonin level and dopamine-stimulated adenylate cyclase activity in the ens of molluscs // Heavy Metals Water Organ. - Budapest, 1985. - P. 387 - 399.

93. Reddy T. Ravinder, Charu N. Influence of copper and mercury on Ach and Ach E of a freshwater mussel, Parraysia rugosa (Gmelin) // Geobios. - 1979. - Vol. 12, N 3 - 4. - P. 151 - 153.

94. Челомин В.П., Бусев В.М. Влияние тяжелых металлов на эритроциты морского двустворчатого моллюска Scapharca broughtoni: Деп. рук. / Тихоокеанский институт ДВНЦ АН СССР. - Владивосток, 1986. - 16 с. (Рук. деп. в ВИНИТИ 6.03.86, № 1541-В).

95. Roesijadi G. Emnanced metal tolerance and relationship to metal-binding proteins in the marine mussel // Metallothionein 2. Poc. 2 nd Int. Meet. Metallothionein and Low Mol. Weigt Metal-bind. Proteins, Zürich, Ang. 21 - 25, 1985. - Basel - Boston, 1987. - P. 720.

96. Nolan L., Duke E., Lorenson G., Sabbioni E., Marafante E. Heavy metal uptake and intracellulas binding in isolated gill preparations of Mytilus galloprovincialis // Sci. Total Environ. - 1984. - Vol. 40. - P. 83 - 92.

97. Tüsek-Znidarič M., Škreblin M., Pavičič J., Suhar A., Stegnar P. Celluar distribution of Hg in selected organs of the marine mussel, mytilus calloprovincialis // Heavy Metals Environ. Int. conf., Athens, Sept. 1985. - Vol. 1. - Edinburgh, 1985. - P. 730 - 732.

98. Nelson A., Donkin P. Processes of bioaccumulation the importance of chemical speciation // Mar. Pollut. Bull. - 1985. - Vol. 16, N 4. - P. 164 - 169.

99. Roesijadi G. Mercury-binding proteins from the marine mussel, Mytilus edulis // Environ. Health. Perspect. - 1986. - Vol. 65. - P. 45 - 48.

Глава 4

РТУТНАЯ ПРОБЛЕМА В ВОДОХРАНИЛИЩАХ

С.А.Сухенко

Наиболее интенсивно исследования по ртутной проблеме в 1970-80 гг. проводились в США и Канаде /I/. Их результаты позволяют уверенно утверждать, что ртутная проблема - довольно типичное явление при создании водохранилищ. На Северо-Американском континенте она возникала в районах, довольно сильно различающихся по своим географическим и климатическим особенностям. Так, на полуострове Лабрадор (Канада), наиболее высокие концентрации ртути отмечались в рыбе, отловленной из искусственных водоемов. Эта же картина типична и для многих других регионов континента (провинции - Саскачеван, Манитоба; штаты - Аризона, Иллинойс, Южная Каролина, Юта, Айдахо, Миссисипи и др.) /I-2/. Зачастую при этом содержание ртути в абиотических компонентах водных экосистем (вода, взвешенные частицы, донные отложения) находятся на нормальном фоновом уровне. Первые сообщения о высоких содержаниях ртути в рыбе, обитающей в водохранилищах, относятся к середине 70-х годов (до 7 мг/кг сырого веса в одном из водохранилищ штата Юта, США /3/). Эта величина существенно превышает как канадскую предельную коммерческую норму (0,5 мг/кг, такое же значение имеет и ПДК в СССР), так и американскую (I мг/кг). В ходе дальнейших работ было выяснено, что ртутная проблема существует главным образом для недавно заполненных водохранилищ, как правило, мелких и обладающих слабым водообменом.

Сравнительное изучение трех водохранилищ разного возраста (от I года до I2 лет), расположенных в пределах одного водосбора (Южная Каролина, США) /4/, показало, что уровень содержания ртути в рыбе был наиболее высоким (3 мг/кг) в самом молодом олиготрофном водоеме и самым низким в наиболее старом, более эвтрофном водоеме (0,5 мг/кг). Высокое содержание ртути в рыбе из самого молодого водохранилища (до 5 мг/кг в отдельных экземплярах

наблюдалось при сравнительно невысоких её концентрациях в воде 0,06 мкг/л, причем отмечено существенное уменьшение содержания ртути в рыбе в этом водохранилище с течением времени. Поэтому, по мнению авторов работы /4/, повышенное содержание ртути в таких водоемах - явление временное, продолжающееся 3-5 лет. При этом основным источником ртути являются затопленные почвы (хотя в данном случае концентрация ртути в них невелика, 0,08 мг/кг). По мере увеличения возраста водоема поток ртути со дна ослабевает, с другой стороны, повышение его трофического статуса увеличивает эффективность поглощения ртути из воды взвесью с высоким содержанием органики. Осаждение последней на дно очищает воду, так как при восстановительных условиях (дефиците кислорода), характерных для лож старых водохранилищ, ртуть в донных отложениях сильно связывается с соединениями серы и органикой, что делает её недоступной для гидробионтов.

К аналогичным выводам приходят авторы работы /5/ на основе сопоставления содержания ртути в донных отложениях водохранилища Цедар (Иллинойс, США) и окружающих его почвах. В донных отложениях отмечаются более низкие концентрации, чем в почвах вокруг водоема. В работе выдвинуто предположение, что после затопления почв усиливаются темпы метилирования, ртуть переходит в более растворимые формы и поступает в водоем. По мере промывания верхнего слоя почв этот поток ртути снижается, и через пять лет уровень содержания ртути в рыбе становится нормальным.

В пользу такого прогноза о временной непродолжительности существования ртутной проблемы в водохранилищах говорит отсутствие этой проблемы в давно созданных водоемах, удаленных от крупных источников поступления ртути. Так, в водохранилище Американ Фоллз (р.Снейк,Айдахо, США, возраст - 35 лет), несмотря на высокую концентрацию ртути в воде (0,7-1,0 мкг/л), её содержание в рыбе в среднем не превышает 0,5 мг/кг, хотя в отдельных крупных экземплярах хищных рыб и достигает 1,2 мг/кг /6/. Сходная картина наблюдалась в крупном горном водохранилище Лейк Пауэлл на р.Колорадо (США, объем - 18 км^3), заполнение которого началось в 1963 г. Исследования, проведенные в середине 70-х годов, показали, что содержание ртути как в воде (0,01 мкг/л), так и в рыбе в целом невелико. Лишь отдельные крупные экземпляры

хищных рыб содержали более 0,5 мг/кг ртути /7/.

В острой форме с ртутной проблемой столкнулись при реализации проекта крупного гидротехнического комплекса в районе залива Джеймса на Среднем севере провинции Квебек (Канада), предусматривавшего создание пяти водохранилищ на реке Ля Гранд /8/. Исследования, проведенные на водоемах территории залива Джеймса перед заполнением, выявили сравнительно невысокий уровень содержания ртути - коммерческая норма 0,5 мг/кг достигалась только некоторыми хищными видами (дорада, щука). После заполнения водохранилищ отмечено резкое возрастание содержания ртути - в 5-6 раз за 6 лет (1978-1984), для отдельных видов (щука, голавль) превышение коммерческой нормы стало обычным явлением.

Это потребовало разработки специальной научно-исследовательской программы по ртути, а также введения определенных мер по контролю за выловом и потреблением рыбы. В качестве возможных причин данного явления были выдвинуты следующие: 1) изменение качества воды ($pH_ш$ воды уменьшилось от 6,5 до 6,0) после заполнения; 2) затопление большой массы растительности, накопившей ртуть; 3) повышенное содержание органики в ложе созданных водохранилищ, что могло способствовать усилению жизнедеятельности микроорганизмов, метилирующих ртуть /1/. Анализ собранных на территории залива Джеймса данных, а также данных, полученных на других водоемах Канады, позволил экспертам фирмы "Идро-Квебек" (осуществляющей данные гидротехнические работы) выдвинуть гипотезу о том, что нехищные виды рыб достигают максимума в содержании ртути через 5 лет после заполнения водоемов, а хищные - через 7 лет. Возвращение к естественным условиям, по их мнению, должно произойти через 10-15 лет для нехищных видов, и через 20 лет - для хищных /8/. К сожалению, в цитируемой публикации не приведены обоснования этих сроков, а сообщений о современном состоянии проблемы пока ещё не поступало.

Обширный материал по ртутному загрязнению при гидротехнических мероприятиях накоплен и продолжает поступать в ходе реализации ещё одного крупного канадского проекта - переброски вод реки Черчилл в реку Нельсон (Северная Манитоба) для увеличения её дебета и получения электроэнергии /1-2, 9/. Осуществление проекта началось в 1976 году, в ходе работ был повышен уровень

ряда водоемов, что привело к значительному затоплению почв. Во всех водоемах через 2-3 года после повышения их уровня было отмечено высокое содержание ртути в рыбе, в то время как в других водоемах провинции, не затронутых проектом, оно осталось на прежнем уровне. Для трех озер имелись данные по ртути в рыбе до начала работ - последующие исследования показали резкое увеличение её содержания, которое коррелировало с площадью затопления земель. Так, в водоемах, площадь которых возросла на 282%, хищные рыбы содержали в среднем I,I5-2,90 мг/кг ртути, при увеличении площади на 3I-37% уровень ртути составил 0,60-I,53 мг/кг, наименьший уровень (0,45-I,03 мг/кг) был отмечен в озерах, площадь которых увеличилась на I3-2I%. Как уже отмечалось, рост содержания ртути в рыбе происходил в течение первых 2-3^{х} лет, затем он стабилизировался на достигнутом высоком уровне. Через 5-8 лет признаков его снижения не обнаружено, за исключением одного из видов нехищных рыб в озере со сравнительно небольшой площадью дополнительного затопления (2I% от прежней), где это снижение отмечено, хотя прежний уровень ещё не достигнут (через 6 лет после начала затопления).

Предварительные итоги исследований, которые интенсивно продолжаются и в настоящее время /I/, позволяют сделать предположение, что источником ртути в рыбе водоемов провинции Северная Манитоба являются затопленные почвы. Верхний горизонт этих почв содержит несколько более высокие концентрации ртути (0,I мг/кг), чем более нижние. Приведенное выше значение соответствует среднему содержанию ртути в почвах Земли (кларк ртути в почвах). По-видимому, даже при таком довольно низком, кларковом содержании перевод ртути в форму метилртути создал наблюдаемую в настоящее время картину. Интересно, что концентрация ртути в воде водоемов, попавших в зону влияния проекта, чрезвычайно низка, в среднем - ниже 0,005 мкг/л. Невелико содержание на взвесях (0,20 мг/кг) и в донных отложениях (0,04 мг/кг). То, что при таких сравнительно низких концентрациях ртути в абиотических компонентах данных экосистем отмечаются высокие концентрации ртути в рыбе (минимальный коэффициент биоаккумуляции ртути для щук составил $6 \cdot 10^{5}$), также косвенным образом свидетельствует о протекании после затопления процессов метилирования, резко повысивших био-

доступность ртути.

Фоновые (кларковые) содержания ртути в верхнем слое почв, подлежащих затоплению, были отмечены и при создании водохранилища Куксон в провинции Саскачеван /I/. Через три года после его затопления некоторые хищные виды рыб содержали более 0,5 мг/кг ртути. Исследователи данного объекта подчеркивают, что если их вывод о почвах, как главном источнике ртути, справедлив, то в будущем следует ожидать снижения её содержания в рыбе. Конечно, такое предположение оправдано, если создаваемый искусственный водоем удален от других, более локализованных источников ртути, главным образом, антропогенного происхождения.

В литературе отмечены ситуации, когда водохранилища расположены вблизи таких локализованных источников. Так, в большом водохранилище на р.Карсон (Невада, США), созданном ещё в 1915 году, отмечаются очень высокие содержания ртути в рыбе - до 10 мг/кг в хищных особях /10/. В данном случае источником ртути выступают донные отложения, загрязненные деятельностью рудника по добыче золота и серебра, функционировавшего до начала века. Современное содержание ртути в донных отложениях по-прежнему высоко - до 20 мг/кг. По объему первичной продукции водоем классифицируется как эвтрофный. По мнению авторов работы /10/, планируемые экологические мероприятия, направленные на сокращение поступления питательных веществ в водоем, должны снизить микробиальную активность метилирующих бактерий, что, в конечном итоге, должно привести к понижению содержания ртути в рыбе. В другом водохранилище (штат Невада), расположенном в зоне добычи угля открытым способом, наиболее крупные экземпляры рыб превышают значение 0,5 мг/кг (до [illegible]% отловленных щук) /II/. Такая ситуация типична для многих естественных водоемов и не представляет серьезной опасности. Поэтому в работе делается вывод о том, что в настоящее время влияние горнодобывающих предприятий на экологическую обстановку водоема минимально. Однако предполагаемое расширение производства может создать серьезную ртутную проблему в данном районе.

Помимо США и Канады, интенсивные работы по выяснению причин повышенного содержания ртути в водохранилищах проводятся в настоящее время и в Финляндии /I2-I5/. Водохранилища Финляндии имеют

свои особенности, связанные с доминирующим влиянием затопленных почв на качество воды. Как правило, это небольшие мелкие водоемы с сильно регулируемым уровнем, накапливающие в весенне-летний период воду и сбрасывающие её зимой /14/. Концентрация ртути в рыбе максимальна в недавно созданных водохранилищах, а также в некоторых старых, сильно зарегулированных водоемах с высокой концентрацией органического вещества в воде и низкими значениями pH. Большое количество органики в воде и её повышенная кислотность (pH изменяется от 5,0 до 6,7 в 20 изучаемых водоемах) обусловлена составом почв, попавших в зону затопления, содержащих в данном регионе большое количество гуминовых веществ (как правило, это торфяники).

Статистическая обработка результатов измерений содержаний ртути в рыбе (щука весом в 1 кг) позволила установить регрессионные соотношения, связывающие концентрацию ртути в мышечной ткани рыб с некоторыми параметрами водоемов /14/. Оказалось, что в наибольшей степени содержание ртути в рыбе коррелирует с возрастом водохранилищ (в логарифмической шкале), а также с концентрацией органических веществ в воде (оцениваемой по перманганатной окисляемости воды). По мере увеличения возраста водоема содержание ртути в килограммовой щуке падает (в 2 раза через 10-15 лет, более медленно, чем отмечалось для ряда американских водохранилищ /4-5/), при одинаковом возрасте более высокое содержание отмечается в рыбе из водоемов, содержащих больше растворенных органических веществ.

В ходе медико-биологических исследований /12/ выявлена значительная разница в содержании ртути в волосах людей, проживающих в районах новых водохранилищ (4,9 мг/кг) и естественных водоемов (1,6 мг/кг). Максимальные концентрации (30 мг/кг) выявлены у лиц среднего возраста, обитающих на берегах водохранилищ и потребляющих большое количество рыбы.

Интересно, что в финских водохранилищах не обнаружено корреляции между содержаниями ртути в рыбе и в затопленных почвах, однако содержание ртути в рыбе коррелирует с типом затапливаемых земель. Концентрация ртути в почвах в районах исследованных водоемов примерно одинакова и изменяется в пределах 0,1-0,3 мг/кг. В воде водохранилищ отмечаются низкие концентрации ртути, как

правило, ниже предела обнаружения в 0,01 мкг/л, лишь в отдельных случаях достигались значения до 0,05 мкг/л. В настоящее время нет сомнений, что повышенные содержания ртути в рыбе финских водохранилищ связаны с её поступлением из затопленных почв. Это подтверждается как корреляцией между уровнем ртути в рыбе и качеством воды, так и экспериментальными исследованиями по затоплению образцов почв /14-15/.

Однако вопрос о механизме метилирования и биоаккумуляции ртути в водохранилищах остается в значительной степени открытым /14/. Окончательно не установлено, протекает ли метилирование биотическим путем; неизвестно, происходит ли оно в почвах, подлежащих затоплению, уже в затопленных почвах или в водной толще в присутствии большого количества гуминовых веществ /13, 16/. Бесспорно, что большое количество растворенных в воде органических веществ существенно способствует поступлению ртути из затопленных почв. Корреляция между концентрацией ртути в воде и её перманганатной окисляемостью была выявлена как в лабораторных, так и в натурных исследованиях. Это связано с высокой способностью ртути образовывать устойчивые комплексы с растворенной органикой (как правило, фульво- или гуминовыми кислотами). Фульвокислоты и другие гуминовые вещества, поступающие в воду из затопленных почв или с притоками со всего бассейна, эффективно содействуют извлечению ртути из почв в финских мелководных водохранилищах. В этих водоемах, как правило, вода имеет характерный темный цвет из-за высокой концентрации гуминового материала /13/. Увеличению биологической доступности также способствуют низкие значения pH воды, отмечаемые в исследованных водохранилищах /14/.

Исследования в Финляндии, где ртутная проблема, как и в соседней Швеции /17/, приняла угрожающие размеры, в настоящее время продолжаются. Национальной службой здравоохранения Финляндии введен ряд мер по предотвращению опасности: так, рекомендованы ограничения на потребление в пищу рыбы из тех водохранилищ, где среднее содержание ртути в рыбе превышает 0,5 мг/кг и введен полный запрет на продажу рыбы из водохранилищ с содержанием ртути в рыбе свыше 1 мг/кг /14/.

Таким образом, резюмируя вышесказанное, можно утверждать,

что повышенное содержание ртути в рыбе - довольно типичное явление для водохранилищ, особенно в первые годы после их затопления. В большинстве случаев это обусловлено интенсивным поступлением в водоем ртути из верхнего, гумусного слоя затопленных почв, наиболее обогащенного ртутью. При этом содержание общей ртути (органической и неорганической) в абиотических компонентах экосистем может быть невелико, на таком уровне, который обычно считается фоновым или даже ниже фонового. Даже при таком "естественном" содержании ртути её количества, поступающего из почв, достаточно для существенного накопления в гидробионтах, если она переходит в форму метилртути /I,7,I4/.

Метилртуть (монометилртуть) обладает несравненно более высокой способностью к биоаккумуляции и более сильным токсическим действием, чем неорганические соединения ртути. Поэтому даже при фоновых содержаниях ртути в элементах окружающей среды интенсивное протекание процессов метилирования может создать серьезную экологическую опасность, не говоря уже о районах, находящихся в зоне повышенного содержания ртути неорганического происхождения. По всей видимости, в водохранилищах после их создания могут складываться условия, благоприятные для метилирования (за счет затопления большого количества органического материала, служащего субстратом для микроорганизмов), что и создает в конечном итоге ртутную проблему. Причину повышенного содержания ртути в рыбе водохранилищ следует искать в причинах возникновения благоприятной обстановки для жизнедеятельности микроорганизмов, метилирующих ртуть, или, что менее вероятно, в появлении возможности эффективного метилирования абиотическим путем /I,I4/.

Мировой опыт изучения загрязнения ртутью водоемов позволяет в настоящее время обосновывать и предлагать практические мероприятия, направленные на предотвращение или снижение ртутной опасности /I/. Ряд из них может быть рекомендован и для водохранилищ, проектируемых или уже созданных. Прежде всего необходимы серьезные научные исследования, направленные на выявление предполагаемых источников ртути.

Если в ходе таких исследований будет выявлено, что ожидаемое или существующее загрязнение носит временный, преходящий характер, то рекомендуется просто ограничиться введением контроля

за содержанием ртути в рыбе и за её выловом (вплоть до полного запрета на потребление рыбы из данного водоема).

В более серьезных случаях рекомендуется полное удаление растительного покрова, а при необходимости и верхнего, обогащенного ртутью гумусного слоя почв в зоне затопления. В свете нынешних знаний, это, по-видимому, наиболее радикальный способ предотвращения возникновения ртутной опасности в водохранилищах при отсутствии других источников ртути.

Для уже существующих водоемов с высоким содержанием ртути в рыбе существенно улучшить ситуацию можно с помощью добавок в воду соединений селена. Образующийся при этом селенид ртути ($HgSe$) нерастворим, отличается высокой устойчивостью в водной среде, поэтому такие добавки делают ртуть практически недоступной для гидробионтов (в т.ч. и для метилирующих бактерий)/I8/. В настоящее время в Швеции проводится научная программа по исследованию практических сторон возможности использования добавок селена (в форме Na_2SeO_3) для снижения содержания ртути в рыбе /I8/. Предварительные результаты показывают высокую эффективность данного способа: увеличение содержания селена в воде от 0,4 до 2-4 мкг/л в течение периода с 1984 по 1986 год способствовало снижению содержания ртути в рыбе (щука и окунь) в 2-3 раза.

Возможно, что этот метод окажется хорошим дополнением к предлагаемому Шведской службой по охране окружающей среды для окисляющихся водоемов в рамках программы "Известь-ртуть". В Швеции рыба из примерно 9400 озер содержит ртуть в количестве,превышающем I мг/кг /I7,I8/. Вероятная причина этого - отмечаемое в последнее время снижение pH воды в данных водоемах за счет выпадения кислотных дождей. Биодоступность ртути при понижении pH резко увеличивается /I,I8/, поэтому ртутная проблема во многих водоемах мира является одним из следствий общей проблемы ухудшения качества воды. В рамках программы "Известь-ртуть" исследуется возможность снижения концентрации ртути в рыбе путем понижения кислотности воды (повышения pH) при помощи добавок извести в воду. Предполагается, что в ходе научных работ удастся создать эффективный способ комплексного решения как ртутной, так и более общей проблемы качества поверхностных вод /I8/.

Способ, основанный на результатах натурных наблюдений /I9/,

применим в случае незагрязненных ртутью донных отложений. Интенсивное искусственное взмучивание в этом случае может служить эффективному удалению растворенной в воде ртути благодаря процессам её адсорбции на взвешенных частицах и их последующей седиментации. Однако этот метод не пригоден в тех условиях, когда ртутная опасность существует не столько в связи с высокими концентрациями ртути в воде, а главным образом из-за протекания процессов метилирования. А именно с этим, как правило, связана ртутная проблема при создании водохранилищ.

И наконец, в качестве дополнительной меры рекомендуется введение контроля за переработкой берегов водохранилищ и принятие мер по его предотвращению. Размыв почв, происходящий при такой переработке, способен существенно увеличить поступление ртути в воду и усугубить опасность /I/.

По мнению специалистов из Института по исследованиям окружающей среды Университета г.Торонто при проектировании водохранилищ необходимы тщательные исследования, не только по гидрологии или гидрофизике, но и по гидрохимии и геохимии (особенно почв, подлежащих затоплению), включающие определение содержания ртути в почвах, растительном покрове, представителях животного мира /I/. В качестве биоиндикаторов протекания процессов метилирования рекомендуется использовать рыб. Только такие тщательные исследования позволят оценить масштаб возможной ртутной проблемы и её временную продолжительность. В тех случаях, когда предварительные долговременные исследования проводить уже поздно, рекомендуется широко использовать информацию о ртутной проблеме в водоемах - аналогах /I/.

Литература

1. Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment (SCOPE 31) / Ed. Hutchinson T.C., Meera K.M. - Wiley and Sons, Chichester et al., 1987. - 360 p.

2. Bodaly R.A., Hecky R.E., Fudge R.J.P. Increases in fish mercury levels in lakes flooded by the Churchill river diversion, Nothern Manitoba // Can. J. of fish. and Aquat. Sci. - 1984. - Vol. 41, N 4. - P. 682 - 691.

3. Smith F.A., Sharma R.P., Low J.B. Mercury and selected pesticide levels in fish and wild life of Utah: Levels of mercury in fish // Bull. environ. toxicol. - 1974. - Vol. 12, N 1. - P. 153 - 157.

4. Abernathy A.R., Cumbie P.M. Mercury accumulation by large mouth bass (Micropterus salmoides) in recently impounded reservoirs // Bull. Envir. Contamin. Toxicol. - 1977. - Vol. 17, N 5. - P. 595 - 602.

5. Cox J.A., Carnahan J.D., DiNunzio J., McCoy J., Meister J. Source of mercury in fish in nev impoundments // Bull. Environ. Contamin. Toxicol. - 1979. - Vol. 23, N 6. - P. 779 - 783.

6. Kent J.C., Johnson D.W. Mercury, arsenic and cadmium in fish, water and sediment of American Falls Reservoir, Idaho, 1974 // Pesticides monitoring Joernal. - 1979. - Vol. 13, N 1. - P. 35 - 40.

7. Potter L., Kidd D., Standiford D. Mercury levels in lake Powell. Bioamplification of mercury in man-made desert reservoir // Environ. Sci. and Technol. - 1975. - Vol. 9, N 1. - P. 41 - 46.

8. Guertin J. Incidences sur l'environnement du projet d'amenagement hydro-electrique de la baie James // Colloque international sur l'incidence des grands projets d'amenage-

ment hydraulique sur l'environnement. - Paris, 1986. - P. 1 - 14.

9. Newbury R.W., McCullough G.R., Hecky R.E. The Southern Indian Lakeimpoundment and Churchill River diversion // Can. J. of Fish. and Aquat. Sci. - 1984. - Vol. 41, N 4. - P. 548 - 557.

10. Cooper J.J., Total mercury in fishes and selected biota in Lahontan reservoir, Nevada. 1981 // Bull. Environ. Contamin. Toxicol. - 1983. - Vol. 31, N 1. - P. 9 - 17.

11. Phillips G.R., Lenhart T.E., Gregory R.W. Relation between trophic position and mercury accumulation among fishes from the Tongue river reservoir, Montana // Environmental Research. - 1980. - Vol. 22, N 1. - P. 73 - 80.

12. Lodenius M., Seppänen A., Herranen M. Accumulation of mercury in fish and man from reservoirs in Nothern Finland // Water, Air and soil Pollut. - 1983. - Vol. 19, N 3. - P. 237 - 246.

13. Surman-Aho K., Paasivirta Ja., Recolainen S., Verta M. Organic and inorganic mercury in the food chain of some lakes and reservoirs in Finland // Chemosphere. - 1986. - Vol. 15, N 3. - P. 353 - 372.

14. Verta M., Rekolainen S., Kinnunen K. Causes of increased fish mercury levels in finnish reservoirs // Publications of the Water Research Institute, National Board of Waters, Finland. - 1986. - N 65. - P. 44 - 58.

15. Manio Ja., Verta M., Kortelainen P., Rekolainen S. The effect of water quality on the mercury concentration of nothern pike (Esox Lucius, L.) in finnish forest lakes and reservoirs // Publications of the Water Research Institute, National Board of Waters, Finland. - 1986. - N 65. - P. 32 - 43.

16. Nagase H., Ose Y., Sato T., Ishikawa T. Methylation of mercury by humic substances in an aquatic environment // Sci. Total Environ. - 1982. - Vol. 24, N 2. - P. 133 - 142.

17. Hakanson L., Nilson A., Anderson T. Mercury in fish in swedish lakes // Environ. Pollut. - 1988. - Vol. 49, N 2. - P. 145 - 162.

18. Björnberg A., Hakanson L., Lundbergh K. A theory on the mechanisms regulating the bioavailability of mercury in natural waters // Environ. Pollut. - 1988. - Vol. 49, N 1. - P. 53 - 61.

19. Rudd J.W., Turner M.A., Furutani A., Swick A.L., Townsend B.E. The English - Wabigoon River System. A syntesis of recent research on the English - Wabigoon River System with a view towards mercury amelioration // Can. J. Fish. and Aquat. Sci. - 1983. - Vol. 40, N 12. - P. 2206 - 2217.

Глава 5

ПРОБЛЕМА МЕТИЛИРОВАНИЯ РТУТИ В ДОННЫХ ОСАДКАХ И В ТОЛЩЕ ВОДЫ

В.А.Смирнов, С.Я.Двуреченская, Е.Ю.Юферева

Образование метилртутных соединений в воде и в донных осадках происходит в результате биохимических, химических и фотохимических процессов.

Биохимическое метилирование ртути в водоемах реализуется с участием водных организмов или продуктов их жизнедеятельности (корриноиды, метилтрансферазы, трансметилазы) в определенных условиях среды (pH, t^o, eh и др.) при наличии ионов ртути и доноров метильных радикалов /I/. Фотохимическое метилирование осуществляется при условии, что на компоненты реакции метилирования воздействует свет с определенной длиной волны и необходимым уровнем энергии /2/.

Значение явления метилирования ртути в природе определяется тем, что в результате этого процесса возрастает лабильность ртути и возможность её миграции, так как монометилртуть включается в живые организмы, а диметилртуть, являясь летучим соединением, испаряется в атмосферу /3/. В специальных экспериментах было установлено, что биохимическое метилирование ртути при прочих благоприятных условиях может начаться при концентрации металла 0,I мкг в I г грунта или почвы. В то же время в пресной воде при содержании ртути 74 мг в литре наблюдается выраженный эффект подавления синтеза метилированных форм ртути, а при концентрации ртути ниже 0,I мг в литре образование метилртути прекращается /4/. В грунтах и почвах, помещенных в аквариум, биохимическое метилирование ртути установлено для следующих солей: $HgCl_2$, HgC_2O_4, $HgSO_4$, $HgNO_3$. В природных водах ртуть встречается в форме Hg^o, Hg^{1+}, Hg^{2+}. При этом в хорошо аэрируемых водах ($eh \geq 0.5$В) преобладает Hg^{2+}, а в восстановительных условиях - Hg^o. В связи с тем, что ионные формы ртути образуют со многими

соединениями ковалентные связи и активно взаимодействуют с твердыми частичками взвешенного материала, они аккумулируются в донных осадках, где их концентрация может быть в 10^5 раз выше, чем в воде /5/.

Исходной базой метильных радикалов является метан, который повсеместно распространен в природе, но остается незамеченным, так как не имеет запаха /6/. Широкое распространение метана обусловлено многообразием процессов, приводящих к его образованию (см. табл. I).

Таблица I /6/

Генезис метана

Тип генезиса	Источники метаногенеза
Микробиологический	а) деструкция органических веществ в грунтах, почвах, кишечнике животных; б) синтез из углекислоты и водорода; в) деструкция нефти и нефтепродуктов.
Органотермокатагенный и органотермокаталитический	а) рассеянное органическое вещество в породах; б) из углей и горючих сланцев; в) из нефти в глубокопогруженных залежах;
Органо-радиационнохимический	органическое вещество, при действии радиоактивных излучений
Органо-механохимический	при воздействии процессов тектогенеза и землятресений
Метаморфический и мантийный	а) при высокотемпературной метаморфизации органического вещества осадочных пород; б) синтез в верхней мантии на основе углекислоты и воды;
Космогенный	захват метана при аккреции из протопланетного облака в процессе формирования Земли

В водной толще кислородсодержащей зоны водоемов метан либо отсутствует, либо содержание его не превышает I мл в литре воды /7-9/. В зонах термоклина и гиполимниона меромиктических озер концентрация метана увеличивается, достигая в придонных горизонтах 100 мл в литре воды. Это объясняется тем, что в континентальных и морских водоемах основная масса метана сосредоточена в донных осадках, где он синтезируется специфическими бактериями из водорода, углекислоты, формиата, окиси углерода, ацетата, метанола и метиламина, которые выделяются в процессе микробиальной деструкции органических веществ в бескислородных условиях среды (см. табл. 2).

Таблица 2 /12/

Метанообразующие бактерии и потребляемые ими субстраты

Бактерии	Потребляемые субстраты		
	Водород углекислота формиат	Метиламины метанол	Ацетат
Methanobacterium	+	-	-
Methanobrevibacter	+	-	-
Methanococcus	+	-	-
Methanomicrobium	+	-	-
Methanospirillum	+	-	-
Methanogenium	+	-	-
Methanoplanus	+	-	-
Methanothermus	+	-	-
Methanotrix	-	-	+
Methanolobus	-	+	-
Methanococcoides	-	+	-
Methanosarcina	+	+	+

Метанообразующие бактерии представляют высокоспециализированную группу прокариотных микроорганизмов, для которых реакция образования метана служит единственным источником энергии /13/. Эти микроорганизмы относятся к архебактериям - самым древним обитателям Земли /12/. Жизнедеятельность метанообразующих бактерий осуществляется в бескислородных условиях и ограничена от-

носительно узким интервалом pH среды (pH=6-8). Зато по отношению к температуре они занимают все возможные ниши, включая местообитание с температурой 55°, 70°, и даже около 100° (гидротермы). Большинство известных метанообразующих бактерий обнаружено в грунтах пресных водоемов, однако они распространены и в солоноватых, и в морских водоемах и могут развиваться в водной среде, содержащей свыше 100 г солей в литре. Пищевая специализация метанообразующих бактерий определяет их тесную связь с другими микроорганизмами, отличающимися характером метаболизма. В результате в грунтах стратифицированных водоемов формируются своеобразные метаногенные прокариотические сообщества, обладающие способностью превращать в метан фактически любое углеродосодержащее соединение, поддающееся анаэробному разложению. В связи с низкой растворимостью в воде (1-5 мг в л) метан удаляется из грунтов в газообразном состоянии в виде пузырьков /6/.

С метаногенными прокариотическими сообществами трофически тесно связаны метаноокисляющие бактерии, использующие метан в качестве источника энергии, а также микроорганизмы, для которых метан является источником углерода (см. табл. 3).

Таблица 3 /14/

Метаноокисляющие бактерии и микроорганизмы, использующие метан в качестве источника углерода

Бактерии	Потребляемые субстраты				
	метан	этан	пропан	бутан	другие органические вещества
1	2	3	4	5	6
	Метаноокисляющие микроорганизмы				
Methylomonas	+	-	-	-	-
Methylococcus	+	-	-	-	-
Methylosinus	+	-	-	-	-
Methylocystis	+	-	-	-	-
	Метаноиспользующие микроорганизмы				
Bacterium	+	+	+	+	+
Pseudobacterium	+	+	+	+	+

Окончание т а б л. 3 /I4/

I	2	3	4	5	6
Proactinomyces	+	+	+	+	+
Pseudomonas	+	+	+	+	+
Mycobacterium	+	+	+	+	+

В меромиктических водоемах наибольшая численность метанокисляющих бактерий отмечается в придонных горизонтах над илом и в зоне термоклина. Здесь бактерии интенсивно окисляют метан, являясь эффективным биологическим фильтром в соответствующих водоемах, предотвращая попадание метана в атмосферу. Только в I0-метровом придонном слое воды разрушается 3/4 метана, поступающего в водную среду из грунта /I4/.

Биохимические процессы метилирования и трансметилирования широко распространены среди всех представителей прокариотного мира. В результате этих реакций различные неорганические формы ртути, оказавшиеся в биотопах с метаногенными прокариотными сообществами, могут быть превращены в метилртуть /I5,I6/. Важность процессов метилирования становится ещё более очевидной, если сравнить поведение метилртути и неорганических форм этого металла.

Природные формы неорганической ртути почти нерастворимы в воде, так как ртуть является инертным элементом и характеризуется устойчивостью к окислению и образованию ионов. Эти соединения ртути очень слабо поглощаются организмами, а проникнув в них, концентрируются преимущественно в печени и почках, из которых выводятся с желчью, экскрементами и мочой, что существенно снижает токсическое воздействие.

В отличие от неорганических форм ртути метилртуть почти полностью поглощается живыми организмами и очень медленно в незначительных количествах выводится из них. Вследствие этого при попадании метилртути в организмы даже в очень малых количествах она накапливается в различных тканях и, обладая токсическими свойствами, вызывает тяжелые поражения, которые приводят к трагическим последствиям /I7/.

В настоящее время установлено, что при биохимическом мети-

лировании соединений ртути важное место занимают процессы B_{12}-зависимого трансметилирования, выявленные у аэробных и анаэробных бактерий, актиномицетов, простейших, а также в тканях птиц и млекопитающих /I8-24/ (см. табл. 4).

Таблица 4

Микроорганизмы, осуществляющие B_{12}-зависимое трансметилирование ртути

Микроорганизмы	Условия в местообитаниях	
	аэробные	анаэробные
Pseudomonas	+	–
Escherichia	+	+
Enterobacter	+	+
Bacteroides	–	+
Streptococcus	+	–
Staphylococcus	+	–
Mycobacterium	+	–
Clostridium	–	+
Aspergillus	+	–
Neurospora	+	–
Scopulariopsis	+	–
Saprolegnia	+	–
Myrothecium	+	–

Оказалось, что эти реакции катализируются ферментом метилтрансферазой, простетической группой которого является метилкорриноид - вещество, содержащее витамин B_{12}. Из биологических коферментов, участвующих в переносе алкильных радикалов, метилкорриноид - единственный кофактор, который осуществляет перенос метильного радикала в виде CH_3^- /I6/.

Метилкорриноид (CH_3B_{12}) был выделен из нативных клеток *Methanobacillus kuznecеovii*, сбраживающей метанол с образованием метана и уксусной кислоты /25/. Выход CH_3B_{12} колеблется от 5 до 13% от суммы коферментных форм витамина B_{12}, синтезируемых этим микроорганизмом. Установленные величины превышают все из-

вестные данные по содержанию метилкорриноидов в нативных клетках и свидетельствуют о выдающейся роли метанообразующих бактерий, как источников биогенных метилкорриноидов в природе /I/.

Дальнейшие исследования показали, что метилкорриноид обнаруживается в биотопах, благоприятных для микробиального синтеза и накопления витамина B_{12}, а также было доказано его присутствие в тканях водных и наземных животных. Эти результаты подтверждают возможность метилирования ртути при отсутствии каких-либо ферментов, если в реакции метилирования участвует CH_3B_{12} /26,27/.

Процесс метилирования ртути реализуется по различным механизмам /28/. Известны бактерии, которые превращают в метилртутные соединения только соли ртути, не входящие в состав комплексов. Донором метильных групп в этих реакциях является метилкорриноид /29/,

$$Hg^{2+} \xrightarrow{CH_3B_{12}} CH_3Hg^+ \xrightarrow{CH_3B_{12}} (CH_3)_2Hg$$

С другой стороны, гриб *Neurospora crassa* метилирует соли ртути только после образования комплекса ионов ртути с гомоцистеином или цистином:

$$\underset{R}{\overset{|}{S}}\text{-}Hg^+ \xrightarrow{\text{донор метильных групп}} \underset{R}{\overset{|}{SH}} + CH_3Hg^+$$

Эти реакции требуют в качестве донора метильных радикалов холина или бетаина (но не CH_3B_{12}) и фермента трансметилазы /30/.

В последние годы обнаружено химическое метилирование ртути в темноте с участием гуминовых кислот и фульвокислот, которые являются донорами метильных радикалов в соответствующих реакциях. В суспензии гуминовой кислоты процесс метилирования ртути проходит в интервале pH от 0 до I4, но максимальное образование метилртути наблюдается при pH 6-8, то есть в интервале, близком к нейтральной реакции. В этом случае реакция метилирования ртути при температуре 4°С не происходит, но завершается накоплением метилртутных соединений в интервале 20-70°С. В опытах с фульвокислотой образование метилртутных соединений установлено при градиенте температур от 4 до 70°С /3I/.

Метилртуть может образовываться химическим путем из хлористой ртути и уксусной кислоты в результате трансалкилирования с метилпроизводными олова /28/, а также фотохимически - под воздействием УФ-облучения или видимого света /32,33/. Для метилирования ртути химическим путем необходимо наличие в растворе неорганических ионов ртути Hg^{2+} и соединений - потенциальных доноров метильных групп. Многие биогенные конечные продукты, обнаруживаемые в водных системах, являются потенциальными агентами метилирования. Известны процессы фотохимического алкилирования (в частности, метилирования) ртути в присутствии уксусной, пропионовой кислот, метанола, этанола.

Процесс фотохимического превращения сульфида ртути в метилированную форму состоит из двух стадий: растворение сульфида ртути HgS под действием облучения - стадия, определяющая скорость всей реакции, в результате которой в раствор переходят ионы Hg^{2+}, и стадия собственно метилирования ионов Hg^{2+}, для чего необходимо присутствие в сфере реакции источников метильных групп. Исследование фотохимических превращений HgS показывает, что при облучении взвеси сульфида ртути в воде происходит его фотохимическое разложение, механизм которого можно представить в терминах электронно-дырочной проводимости. Известно, что сульфид ртути - полупроводник n - типа, и фототок обусловлен фото-дырками, инжектированными в сульфиде ртути при фотовозбуждении. Фактически, количество ионов Hg^{2+}, перешедших в раствор из сульфида ртути, точно соответствует фототоку.

Механизм фоторазложения сульфида ртути и последующего метилирования ионов Hg^{2+} можно представить следующим образом:

- генерация носителей заряда вследствие фотовозбуждения:

$$HgS \xrightarrow{h\nu} p + e$$

- взаимодействие сульфида ртути с "дыркой" и растворение

$$HgS + 2p \longrightarrow Hg^{2+} + S_x \quad \text{(полимеризованная сера)}$$

- захват электронов

$$HgS + 2e \longrightarrow Hg + S^{2-}$$

Захват электронов может происходить на акцепторах (O_2, Hg^{2+}, Fe^{3+} и т.д.). Далее в растворе в присутствии, например, уксусной кислоты, происходит образование $Hg(OCOCH_3)_2$ (в присутствии избытка ионов CH_3COO^- все ионы Hg^{2+} переходят в $Hg(OCOCH_3)_2$) и его разложение.

$$-Hg(OCOCH_3)_2 \xrightarrow[Sx]{h\nu} CH_3-HgOCOCH_3 + CO_2$$

с образованием фрагмента CH_3-Hg^+

В результате специальных исследований было установлено,что в донных отложениях озер и эстуариев, а также в почве и в водной среде происходит не только синтез метилпроизводных ртути,но и их деструкция, главным образом, при микробиологических и фотохимических процессах, которые завершаются образованием элементарной ртути и углеводородов /I6,34,35/. При фотохимической деструкции образуются $-Hg^0$ и диметилртуть, которые менее токсичны чем монометилртуть и, обладая летучестью, удаляются в атмосферу. Таким образом, интенсивность образования и разрушения метилртутных соединений в водоемах зависит от большого числа разных факторов, среди которых наиболее важную роль играют: температура, pH, eh среды, микробиологическая активность, воздействие света, концентрация ртутных ионов в воде и донных отложениях и наличие в них органических доноров метильных радикалов /5,36/.

В связи с тем, что метилирование является ответственным за возрастание токсичности и геохимической подвижности ртути в водных системах, представляют интерес данные о кинетике этого процесса. Считается, что для того чтобы реализовалась любая из известных реакций метилирования, всегда необходимы доноры метильных радикалов и свободные ионы двухвалентной ртути.

Скорость образования метилата ртути зависит от произведения концентрации свободных и доступных для реакции Hg^{2+} и либо концентрации, либо скорости образования метилкорриноидов или других доноров CH_3^-. Точное значение величины порядка реакции не очевидно, так как конечный продукт может образовываться как в неферментативных, так и в ферментативных реакциях. В большинстве случаев кинетика ферментативно-катализируемых реакций может быть описана обобщенным кинетическим уравнением /37/:

$$K_R = [S]^n \left(\frac{\bar{V}_{max}}{\bar{V}} - 1 \right) \quad \text{, где} \qquad (I)$$

K_R - константа равновесия реакции

$[S]$ - концентрация субстрата или эффектора, моль/л

$\bar{V}_{max}$ - максимально возможная скорость реакции, время$^{-I}$

$\bar{V}$ - скорость реакции, время$^{-I}$

n - порядок реакции

Уравнение (1) можно переписать в виде

$$\lg \bar{V} = n \lg [S] - \lg K_R + \lg (\bar{V}_{max} - \bar{V}) \qquad (2)$$

В случае ферментативных систем, имеющих одно или несколько мест связывания фермента с субстратом, причем способность связывания не зависит от степени заполнения мест в единичной молекуле, n = I (соотношение Михаэлиса-Ментен). Если n отличается от I, то ферментативную систему можно отнести к классу регуляторных, а S следует считать молярной концентрацией субстрата или эффектора (ингибитора или промотора). Субстрат может выступать как в роли субстрата, так и аллостерического эффектора в одной и той же ферментативной системе (гомотропные системы). В гетеротропных системах субстрат обычно отличается от эффектора.

В ферментативных системах, в которых сульфгидрильные группы не являются функционально-активными местами фермента, ионы ртути могут выступать в роли аллостерических эффекторов, аналогично тому, как модулятор (эффектор) действует в регуляторной ферментативной системе. Остается невыясненным, выступают ли ионы ртути в роли субстрата в ферментативно метилирующей системе, или же они представляют собой исключительно акцепторы метильных групп.

Как в случае гомотропной, так и в гетеротропной метилирующей ферментативной системе, когда Hg^{2+} выступает в роли модулятора, реакцию метилирования можно описывать уравнением, подобным уравнению (I), в котором S предполагается равным Hg^{2+}.

В случае неферментативного метилирования также можно ожидать, что реакция будет описываться уравнением, аналогичным уравнению (I). В этих реакциях ферменты непосредственно не участвуют, однако метилкорриноиды образуются в ферментативно-каталитических реакциях, а ионы ртути могут в таких реакциях выступать в роли аллостерического модулятора.

Если метилирование осуществляется одновременно неферментативным и несколькими ферментативными путями, то скорость такой реакции может быть выражена через концентрацию свободных ионов ртути, взятую в степени n. Можно считать, что при метилировании ртути скорость реакции $\bar{V}$, как правило, значительно меньше максимально возможной скорости $\bar{V}_{max}$. Это позволяет заменить

$lg(V_{max}-\bar{V})$ в уравнении (2) константой, равной $lg\,\bar{V}_{max}$. По мнению /29,30/ концентрация ионов ртути, необходимая для достижения максимально возможной скорости ферментативного метилирования, как правило, подавляет микробную активность и, соответственно, может затормозить или остановить реакции метилирования с участием микроорганизмов. В связи с тем, что от метаболической активности микроорганизмов зависит и скорость образования метилкорриноидов, и функционирование соответствующих ферментативных систем, скорость роста микроорганизмов необходимо учитывать в уравнениях кинетики метилирования наравне с концентрациями свободных ионов ртути и метильных радикалов или их доноров. Учитывая вышеизложенное, процесс метилирования ртути может быть описан следующим уравнением:

$$\bar{V}_{\varepsilon} = \gamma\,(Hg^{2+})^{n} \qquad (3)$$

где $\bar{V}_{\varepsilon}$ – суммарная удельная скорость метилирования,

$$\frac{\text{вес } (CH_3)H \text{ или } CH_3H^+ \text{ (в мкг) в пересчете на } Hg}{B \text{ (за день г/л)}};$$

γ – коэффициент, зависящий от скорости роста микроорганизмов в системе;

Hg^{2+} – концентрация свободных ионов ртути, мг/л

n – псевдо-порядок реакции

B – мера биомассы, выраженная концентрацией сухого вещества в суспензии, г/л

Чтобы придать уравнению (3) более общий характер, вводится параметр β, равный отношению концентрации свободных ионов ртути к общей концентрации неорганической ртути. Подстановка β в (3) дает:

$$\bar{V}_{\varepsilon} = \gamma\,(\beta\, Hg_{общ})^{n}, \text{ где} \qquad (4)$$

$Hg_{общ.}$ – суммарная концентрация всех видов неорганических соединений ртути, мг/л

Уравнение $\bar{V}_{\varepsilon} = \gamma(\beta\, Hg_{общ})^{n}$ было проверено в качестве математической модели для описания процесса метилирования в условиях эксперимента. Так как коэффициент γ функционально связан со скоростью микробного роста, его физический смысл выражает скорость образования ферментов и субстрата, поставляющих метильные радикалы. Множитель β является коэффициентом биохимической доступности неорганической ртути для процесса метилиро-

вания. Псевдопорядок реакции - n , определяется типом конкретного механизма метилирования. Вид уравнения (4) позволяет определить порядок реакции без знания численных значений параметров β и γ , так как график зависимости (4) в логарифмических координатах является прямой линией, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $lg(\gamma\beta^n)$ и имеет наклон, равный n. Используя уравнение (4) в экспериментах, было показано, что среднее значение n для аэробных процессов равно 0,28, а для анаэробных, соответственно - 0,I5. Это различие, очевидно, объясняется отличием основных механизмов метилирования, осуществляющихся в аэробных и анаэробных условиях /37/.

Несмотря на то, что метилирование ртути в естественных водоемах является более сложным процессом, основные параметры,использованные для описания скорости метилирования в условиях эксперимента, присутствуют и в большинстве природных экосистем. Следовательно, при определении этих параметров и коэффициентов уравнение $\bar{V}_{\Sigma} = \gamma(\beta Hg_{общ})^n$ может быть использовано и для оценки скорости процессов метилирования в природных биотопах. Методы определения необходимых параметров и коэффициентов в приложении к природным водоемам обсуждаются в работе /38/.

Литература

1. Панцхава Е.С. Бактериальное метилирование // Роль микроорганизмов в круговороте газов в природе. - М.: Наука, 1979. - С. 220 - 240.

2. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. - 400 с.

3. Wood J.M. // Science. - 1974. - Vol. 183. - P. 1049.

4. Jensen S., Jernelöv A. Biological Methylation of Mercury in Aquatic Organisms // Nature. - 1969.-Vol.16.-P.223.

5. Мур Д.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: Мир, 1987. - 286 с.

6. Зорькин Л.М., Суббота М.И., Стадник Е.В. Метан в нашей жизни. - М.: Недра, 1986. - 150 с.

7. Koyama T. Gascous metabolism in lake sediments and paddy soils and the production of apmospheric methane and hydrogén // J. Geophys. Res. - 1963. - Vol. 68. - P. 3971 - 3973.

8. Cappenberg Th.E. // Hydrobiologia. - 1972. - Vol. 40. - P. 471.

9. Беляев С.С., Лауринавичус Н.С., Иванов М.В. Определение интенсивности процесса микробиологического окисления метана с использованием $^{14}CH_4$ // Микробиология. - 1975. - Т. 44. - С. 542 - 545.

10. Rudd W.M., Hamilton K.D., Campbell N.E. Measurement of microbial oxidation of methane in lake water // Limnol. and Oceanogr. - 1974. - Vol. 19. - P. 519 - 524.

11. Ivanov M.V., Beljaev S.S., Lautinavichus K.S. // Microbial production and utilization of gases. - Göttingen, 1976. - P. 113 - 119.

12. Заварзин Г.А. Бактерии и состав атмосферы. - М.: Наука, 1984. - 193 с.

13. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. - М.: Наука, 1972. - 323 с.

14. Малащенко Ю.Р., Романовская В.А., Троценко Ю.А. Метаноокисляющие микроорганизмы. - М.: Наука, 1978. - С. 99 - 104.

15. Shin E.B., Krenkel P.A. Mercury uptake by fish and biomethylation mechanism // J. WPCE. - 1976. - Vol. 48. - P. 473 - 501.

16. Тиноли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. - М.: Мир, 1982. - С. 159.

17. Эйхлер В. Яды в нашей пище. - М.:Мир, 1985. - 213 с.

18. Hatch F.T., Larrabee A.R., Catton R.E., Buchanan J.M. // J. Biol. Chem. - 1961. - Vol. 236. - P. 4094.

19. Guest J., Fridman S., Wood D.D., Smith E.L. // Nature. - 1962. - Vol. 195. - P. 340.

20. Couthen S.E., Pattison J.R., Lascelees J.J. // J. Biochem. - 1967. - Vol. 102. - P. 774.

21. Salem A.R., Foster M.A. // Biochem. J. - 1972. - Vol. 127. - P. 845.

22. Ohmori I., Sato K., Shinizu S., Fukui S. // Agric. Biol. Chem. - 1971. - Vol. 35. - P. 338.

23. Dickerman H., Redfield B., Bieri J. // J. Biol. Chem. - 1964. - Vol. 239. - P. 2545.

24. Laughlin R.E., Elford H.L., Buchanan J.M. // J. Biol. Chem. - 1964. - Vol. 239. - P. 2888.

25. Панцхава Е.С., Пчелкина В.В. // Докл. АН СССР. - 1968. - Т. 182. - С. 457.

26. Bertilsson L., Neujahr H.Y. Methylation of mercury compounds by methylcobalamin // Biochemistry. - 1971. - Vol. 10. - P. 2805 - 2808.

27. Imura N. et al. // Science. - 1971. - Vol. 172. - P. 3989.

28. Jernelöv A., Martin A.L. Ecological implications of metal metabolism by microorganism // Ann. Rev. Microbiol. - 1975. - Vol. 29. - P. 61 - 77.

29. Wood J.M., Kennedy F.S., Rosen C.G. Synthesis of

methyl-mercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium // Nature. - 1968. - Vol. 220. - P. 173 - 174.

30. Landner L. Biochemical model for the biological methylation of mercury suggested from methylation studies in vivo with Neurospora crassa // Nature. - 1971. - Vol. 230. - P. 452 - 454.

31. Nagase H., Ose Y., Sato T. et al. Methylation of mercury by humic substances in an aquatic environmemt // Sci. Total Environ. - 1982. - Vol. 24, N 2. - P. 133 - 142.

32. Akagi H., Sakagami Y. Studies on photochemical alkylation of inorganie mercury // J. Hyg. Chem. - 1972. - Vol. 18. - P. 19 - 24.

33. Akagi H., Miller D.R., Kudo A. Photo chemical Transformation of Mercury: Final Report of the Ottawa. River Project National Research Council of Canada. Ch. 16. - 1977.

34. Furukawa K., Suzuku T., Tonomura K. Decomposition of organic mercurial compound by mercury-resistant bacteria // Rep. Ferment. Res. Inst. (China). - 1969. - Vol. 37. - P. 39 - 47.

35. Spangler W.J., Spigarelli J.L., Rose J.M., Fillipin R.S., Muller H.H. Degradation of methylmercury by bacteria isolated from environmental samples // Appl. Microbiol. - 1975. - Vol. 25. - P. 488 - 493.

36. Зимаков И.Е. Химические факторы нахождения ртути в объектах окружающей среды // Вестн. с.-х. науки. - 1980. - № 3. - С. 127 - 131.

37. Bisogni J.J., Lawrence A.W. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments // J. WPCF. - 1975. - Vol. 47. - P. 135 - 152.

38. Bisogni J.J., Lawrence A.W. Kinetics of Microbially Mediated Mathylation of Mercury in Aerobic and Anaerobic Aquatic Environments: Tech. Rept No. 63 / Cornell Univ. Water Resources and Marine Sciences Center. - Ithaka, N.Y., 1973.

Глава 6

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРЕСНОВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

С.А.Сухенко

На современном этапе развития знаний прогресс во многих областях науки в заметной степени определяется все более возрастающим проникновением математических методов. Не стала исключением в этом плане и экология, причем центр тяжести их использования в экологии за последние десятилетия заметно сместился. Если раньше математические методы использовались в основном для обработки данных натурных наблюдений и экспериментов, то в настоящее время в связи с бурным развитием математического моделирования их мощный потенциал реализуется несравненно более эффективно

Понятие "модель" в экологии применяется повсеместно,причем, как правило, в очень широком смысле этого термина. Обычно под ним понимают "набор количественных утверждений или положений, обобщающих информацию о всёх важных процессах, происходящих в системе" /I/. Под такое широкое определение подпадают как простые регрессионные соотношения, учитывающие корреляцию измеренных экспериментально параметров, так и чрезвычайно сложные математические модели каких-либо природных явлений, использующие всю мощь современных ЭВМ. В широких пределах колеблются также области использования моделей. Одни из них позволяют понять сущность исследуемого явления, вскрыть его возможные механизмы, абстрагируясь от случайных наслоений. Другие, более сложные,учитывающие все наиболее важные причинно-следственные связи, способны делать определенные предсказания относительно поведения описываемых ими систем и служить целям управления этими системами.

Экологическое моделирование имеет свою специфику, связанную с большим многообразием и сложностью природных процессов. Функ-

ционирование экосистем практически в равной степени определяется совокупностью физических, химических и биологических факторов. Поэтому любая модель, претендующая на адекватное описание реальности, должна каким-то образом отражать совместное действие этих факторов. Каждый из них традиционно исследуется в рамках определенной научной дисциплины, причем степень использования методов математического моделирования в различных дисциплинах весьма неодинакова. Определенная сложность обусловлена и тем, что многие из природных процессов ещё далеки от нашего полного понимания. В отличие от многих физических, химических (да и некоторых биологических) объектов природную экосистему, как правило, нельзя подвергнуть всестороннему исследованию путем внешнего воздействия на неё. Возможность исследования последствий такого воздействия дает только моделирование: хорошая адекватная модель позволяет проигрывать различные сценарии воздействия и изучать возможные отклики системы на эти воздействия. Поэтому так значителен интерес к этой области моделирования,хотя значительны и трудности, стоящие на этом пути.

В последнее время количество работ по экологическому моделированию бурно растет. С 1976 года выходит специализированный международный журнал „*Ecological Modelling*". Велико количество работ и по математическим моделям пресноводных экосистем /2-4/. Традиционно интенсивно развиваются модели трофического статуса водоемов, часто называемые моделями эвтрофикации, призванные рассчитывать формирование первичной продукции в зависимости от поступления питательных веществ и внешних климатических условий. Подробный обзор таких моделей можно найти в цитированных выше монографиях, а также в работах /5,6/.

Особое место в экологическом моделировании занимают модели поведения различных токсических веществ в водных экосистемах. Развитие и применение таких моделей в качестве средств контроля окружающей среды имеет важное значение в силу особой опасности загрязнения экосистем этими веществами. Поведение каждого класса токсикантов в водной среде, естественно, существенным образом зависит от их свойств, что, в свою очередь, влияет на характерные черты используемых моделей. В настоящем обзоре речь пойдет лишь о моделях тяжелых металлов (в первую очередь, ртути), хотя

некоторые из них применимы и для более широкого круга токсических веществ. При отборе моделей учитывался фактор возможности их применения для прогнозирования поведения ртути и других тяжелых металлов в проектируемых водохранилищах, это в определенной мере сузило их круг. Так, например, мы ограничились лишь моделями пресноводных экосистем. По тем же соображениям за пределами рассмотрения оказались модели глобального транспорта тяжелых металлов, в том числе и ртути (см., например, /7,8/). Мы также не будем в основном касаться моделей эмпирического типа, поскольку в отличии от альтернативных им концептуальных моделей они неразрывно связаны с теми системами, для которых созданы. Такие модели можно использовать для предсказания возможного поведения системы в будущем (по её прошлому и настоящему), но никакой понятийной информации они не несут, какое-либо постижение закономерностей функционирования систем на их основе принципиально невозможно. Поэтому в данном обзоре мы ограничимся только детерминистическими концептуальными моделями, которые в большей или меньшей степени отражают реальные механизмы процессов (и наши знания о них), хотя зачастую попытки на детерминистическом уровне учесть все многообразие и сложность природных процессов наталкиваются на определенные трудности. В силу ограниченности объема мы также совершенно не будем касаться общих принципов построения экологических моделей и таких специальных вопросов, как калибровка и верификация моделей, хотя последние для каждой конкретной модели имеют жизненно важное значеиие. Литература по данным вопросам многочисленна, достаточно полное их изложение можно найти в соответствующих главах коллективной монографии /5/.

Для систематизации изложения необходимо придерживаться определенной классификации моделей. Существует большое количество всевозможных вариантов такой классификации, проведенной по различным признакам: степени сложности /2/, масштабу пространственного переноса /I/ и т.д. Мы будем придерживаться следующей, на наш взгляд, наиболее конструктивной классификации: I) физико-химические модели - модели, описывающие абиотические превращения загрязняющих веществ (без учета биологической компоненты экосистем); 2) модели трофических цепей - модели, призванные отражать миграцию токсикантов по пищевым цепям при их заданной концентра-

ции в абиотических компонентах (например, в воде); 3) комплексные экологические модели - модели, описывающие абиотические и биотические процессы и компоненты экосистем в их неразрывной связи и взаимовлиянии.

Строго говоря, наиболее корректно описывать экосистемы возможно лишь на основании использования моделей третьего типа, модели первых двух типов уже при их создании подразумевают выполнение определенных приближений, в определенной мере упрощающих и огрубляющих поведение реальных систем. Для моделирования поведения тяжелых металлов и ряда других токсических веществ такое упрощение часто выглядит разумным и оправданным. Оно основано на том экспериментальном факте, что, как правило, в биологической компоненте находится лишь незначительная доля общего количества токсиканта в экосистеме. Поэтому при исследовании поведения таких веществ в первом приближении наличием и влиянием биологической компоненты можно принебречь и рассматривать миграцию только по абиотическим компонентам (например, в системе "вода-взвесь-донные отложения"). Это достигается путем использования моделей первого типа. Затем при фиксированных заданных значениях содержания токсиканта в абиотических компонентах отдельно моделируется его движение по трофической цепи - модели второго типа. При таком подходе не учитывается влияние биологических процессов на физико-химические, однако он существенно упрощает общую задачу, сводя её к двум более частным.

В данный обзор вошли работы, вышедшие в свет в последние 10-12 лет. Детально описать все рассматриваемые модели, естественно, не представляется возможным, мы пытались отразить лишь их особенности, основные принципы их конструирования. Разные модели представлены с разной степенью полноты: подробно рассматриваются наиболее интересные, на наш взгляд, модели.

6.1. Основные процессы, определяющие поведение тяжелых металлов в водных экосистемах

В основе моделирования распределения токсических веществ (в том числе и тяжелых металлов) в водных экосистемах и их влияния на биотические компоненты лежит использование определенных

представлений о протекающих в экосистемах процессах. Поэтому перед рассмотрением конкретных моделей мы коротко остановимся на описании этих процессов (более подробно см. /I,2/). Всю их совокупность (условно) можно разбить на три большие группы: I) физические процессы; 2) химические процессы; 3) биологические процессы.

К первой группе в первую очередь следует отнести процессы, ответственные за пространственный перенос веществ и их физическое смешивание. Благодаря им происходит перемещение и рассеивание загрязняющих веществ в пространстве. Если говорить более детально, то к ним относятся такие процессы, как конвекция, молекулярная и турбулентная диффузия, седиментация и взмучивание. В основе математического описания этих явлений лежат уравнения переноса массы и импульса. К этой же группе можно отнести процессы испарения или улетучивания вещества через водную поверхность (им подвержены в заметной степени и некоторые тяжелые металлы, например, ртуть в элементарной форме или в форме диметилртути), а также процессы растворения вещества на границах раздела фаз (например, растворение в воде атмосферного кислорода). Как правило, эта группа природных процессов наиболее хорошо изучена и понята, их модели достаточно хорошо развиты, и зачастую лимитирующей стадией в их использовании являются математические трудности вычислительного плана, особенно при использовании трехмерных моделей.

Относительно менее изученными являются химические процессы, протекающие в природных водах. К ним относятся химические реакции различных типов: реакции диссоциации, гидролиза и фотолиза, окислительно-восстановительные реакции, реакции ионизации и комплексообразования и т.д. Особая роль среди них принадлежит процессам сорбции (адсорбции и десорбции), ответственным за распределение веществ в системе "вода-взвесь-донные отложения". К сорбции тесно примыкают также реакции ионного обмена. Тяжелые металлы являются компонентами химического состава поверхностных вод и включаются в указанные выше процессы /9/. В зависимости от условий среды они существуют в различных степенях окисления, входят в состав разнообразных органических и неорганических соединений (способных находиться в воде в растворенной или взве-

шенной формах), обуславливая тем самым их различную миграционную способность, доступность гидробионтам и токсичность. Поэтому так важно адекватное описание химических процессов, определяющих формы существования тяжелых металлов в водных системах. В настоящее время в большинстве моделей химические процессы считаются достаточно быстрыми по сравнению с другими, так что для их описания используется стационарное приближение и концентрации различных соединений выражаются через соответствующие константы равновесия. Такой подход существенно упрощает проблему, хотя в каждом конкретном случае требует обоснования.

Биологические процессы в водных экосистемах чрезвычайно многообразны по своим проявлениям. К ним относятся, например, большой круг явлений, связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов - перевод металлов из одной формы в другую, резко отличающуюся токсическими свойствами (например, метилирование ртути), ферментативная деструкция органических соединений и т.д. Особый интерес вызывают процессы потребления гидробионтами токсических веществ и других инградиентов природных вод и их выведение из организма. В той или иной форме эти явления находят отражение в различных моделях, описывающих движение токсикантов по звеньям пищевой цепи. Процессы метилирования в силу особой важности зачастую феноменологически включают в физико-химические модели, отвлекаясь от их реальной биологической сущности.

6.2. Физико-химические модели

Различные вещества, поступая из разнообразных источников в природные воды, претерпевают ряд химических превращений. Одни могут переходить в соединения, отличающиеся высокой летучестью и вследствие этого покидать рассматриваемую систему. Другие при определенных условиях образуют нерастворимые в воде соединения и выпадают в осадок. По степени такой химической подвижности все вещества часто разделяют на консервативные и неконсервативные. Нужно понимать, что такое деление не является абсолютным: многие вещества могут претерпевать химические превращения, однако иногда это не приводит к существенному изменению интересующих нас свойств, и с этой точки зрения их можно при моделировании считать

консервативными (например, радионуклиды с большим периодом полураспада). Во многих случаях предположение о консервативности рассматриваемого вещества является лишь приближением, причем довольно грубым. Более развитые модели, которых мы коснемся ниже, свободны от таких допущений и в той или иной степени отражают химическую изменчивость реальных веществ.

Проблему моделирования загрязнения водоемов тяжелыми металлами можно рассматривать как часть более общей проблемы моделирования качества природных вод. В настоящее время существует большое количество таких моделей разного уровня универсальности и сложности (см.,например, /5/). Ряд моделей, позволяющих достаточно просто и во многих случаях с приемлимой точностью описывать изменение концентрации в воде загрязняющих веществ (в первую очередь консервативных), рассмотрен в работе /10/. Они построены с учетом основных абиотических факторов, определяющих процессы формирования качества воды в малопроточных водоемах (включая и взаимодействие с подземными водами). Авторы ограничились рассмотрением так называемых нульмерных или камерных моделей. Их характерной чертой является представление водоема в виде набора связанных камер (таких камер может быть и одна - это так называемое приближение полностью перемешанного водоема), внутри каждой из которых учитывается только временная неоднородность описываемого явления и полностью не учитывается пространственная. Изменение концентрации примесей в камерах описывается на основе уравнений материального баланса, учитывающих совместное действие всех источников и стоков загрязняющих веществ. Особое внимание в данной работе уделяется оценке количества примесей, поступающих из поровых растворов донных отложений и с подземными водами при их фильтрации через донные отложения и подстилающие их породы.

Отметим, что циркуляция вещества в системе "вода-донные отложения" зачастую является одним из определяющих факторов формирования качества поверхностных вод. Один из возможных упрощенных подходов к математическому моделированию этого процесса рассмотрен также в работе /11/, где приведен ряд таких моделей различной размерности (трехмерная, плановая, одномерные модели водотока и водоема).

Вопрос о взаимодействии поверхностных и поровых вод донных отложений тесно связан с проблемой транспорта растворов через пористые среды. Он является весьма сложным и представляет собой отдельную самостоятельную проблему, обсуждение которой находится далеко за пределами нашей задачи. Количество литературы, посвященное ему, очень велико /I2/. Исходя из целей данного обзора, мы в дальнейшем будем касаться только тех работ, которые содержат описания физико-химических моделей поведения тяжелых металлов в водной среде, созданных с учетом их специфики.

Один из простейших вариантов таких моделей представлен в работе /I3/. Камерная модель предназначена для предсказания временного поведения концентрации цинка, хрома и никеля в воде озера Онондага (США) при известной антропогенной нагрузке в период термической стратификации. Исходя из морфометрии озеро разбито на две части, северную и южную, каждая из которых, в свою очередь, разбивается термоклином на эпилимнион и гиполимнион. Параметры горизонтального и вертикального обмена между этими четырьмя камерами калибровались по результатам наблюдений за динамикой концентрации ионов хлора в различных частях озера (предполагается, что ионы хлора можно рассматривать как консервативный компонент состава воды). Модель оперирует общими концентрациями каждого из металлов в воде (без разделения на растворенные и взвешенные формы), неконсервативность этих веществ описывается феноменологически как некоторая эффективная "седиментация" по кинетике I-го порядка. Коэффициенты такой "седиментации" для каждого из металлов определялись калибровкой модели. Хотя модель и чрезвычайно упрощенно описывает действие факторов, определяющих поведение тяжелых металлов в водоемах, тем не менее её авторам удалось получить удовлетворительное соответствие между рассчитанными и измеренными концентрациями.

Во многом сходная с описанной выше модель предложена в работе /I4/ для расчета циркуляции кадмия и свинца в регионе озера Байкал. Переменными модели являются общее количество каждого из металлов в почве водосборного бассейна (m_{δ}) и воде озера ($m_{оз}$), подчиняющиеся следующей системе линейных дифференциальных уравнений

$$dm_{\delta}/dt = Q_{\delta} - m_{\delta}/\tau_1$$

$$dm_{03}/dt = Q_{03} + m_б/\tau_1 - (1/\tau_2 + 1/\tau_3)m_{03} \qquad (I)$$

где $Q_б$ и Q_{03} – поступление каждого из металлов из природных и антропогенных источников в водосборный бассейн и в озеро, соответственно;

τ_1 – время выведения свинца и кадмия из почвы с речными стоками в Байкал; τ_2 – время выведения металлов из водной толщи в донные отложения; τ_3 – время выведения металлов со стоком реки Ангара. Полученные в работе оценки параметров модели (основанные на анализе экспериментальных и литературных данных) позволяют на основе решения системы (I) оценивать крупномасштабные изменения концентрации тяжелых металлов в воде озера при различных вариантах изменения мощности антропогенных источников. Предложенная модель, хотя и является чрезвычайно простой, тем не менее дает определенное представление о соотношении элементов баланса свинца и кадмия в регионе Байкала.

Интересный и хорошо разработанный вариант камерной физико-химической модели изложен в работе /I5/. Остановимся на этой работе более подробно.

При описании поведения токсических веществ (в т.ч. и тяжелых металлов) в водной среде предполагается, что токсикант может находиться в двух формах: I) растворенная (обычно понимаемая как все то, что проходит через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм); 2) взвешенная (токсикант, адсорбированный на твердостях в воде и в донных отложениях). Концентрации этих форм обозначим через C'_d и C_p, соответственно. Тогда полная концентрация равна

$$C_T = C_p + \phi C'_d \qquad (2)$$

где ϕ – пористость (доля объема воды в единице объема "вода+взвесь"). Вводя скорректированную на пористость концентрацию $C_d = \phi C'_d$, (2) можно записать в виде

$$C_T = C_p + C_d \qquad (3)$$

В описываемой модели предполагается, что процессы сорбции являются быстрыми по сравнению с другими, т.е. растворенную и взвешенную формы всегда можно считать находящимися в равновесии с коэффициентом распределения

$$\varkappa' = \varkappa/\phi = z/C_d \qquad (4)$$

где z – концентрация токсиканта на твердых частицах (г токсиканта/г вещества в твердой фазе). Отсюда, зная концентрацию

взвешенных частиц в воде М, можно получить следующие выражения для доли растворенных и взвешенных форм токсиканта в воде:

$$f_d = C_d / C_T = (1 + \pi' M)^{-1}$$
$$f_p = C_p / C_T = \pi' M / (1 + \pi' M) \qquad (5)$$

Аналогичные выражения можно записать и для пористых вод донных отложений (все величины, относящиеся к ним будем отмечать дополнительным индексом S).

В основе модели лежат уравнения баланса масс для полной концентрации токсиканта в воде (C_T) и в донных отложениях (C_{TS}). Они имеют следующий вид (для полностью перемешанного водоема)

$$V(dC_T/dt) = W_T - QC_T + K_L[(f_d C_T)_S - f_d C_T] - (K_d f_d + K_p f_p) V C_T + K_{\ell} A [C_g/H_\ell - f_d C_T] - W_a A f_p C_T + W_{2S} A f_{pS} C_{TS} \qquad (6)$$

$$V_S(dC_{TS}/dt) = -K_L A[(f_d C_T)_S - f_d C_T] - (K_d f_d + K_p f_p)_S V_S C_{TS} + W_a A f_p C_T - W_{2S} A f_{pS} C_{TS} - W_S A f_{pS} C_{TS} \qquad (7)$$

Первые два слагаемых в правой части (6) описывают действие источников и стоков токсических веществ. Третье слагаемое в (6) и первое (7) описывают диффузионный обмен между поровыми водами донных отложений и поверхностными водами (K_L - кинетическая константа этого обмена, А - площадь водоема). Следующие слагаемые (четвертое в (6) и второе в (7)) отражают возможность химических потерь токсиканта из системы, например, при его фото- или биоразложении (V и V_S - объем водоема и донных отложений, соответственно). Пятое слагаемое в правой части (6) описывает ещё один источник потерь - испарение через свободную поверхность (C_g - концентрация токсического вещества в атмосфере, H_ℓ - соответствующая постоянная Генри). Следующая пара слагаемых (два последних в (6) и третье - четвертое в (7)) определяют процессы осаждения взвеси (W_a) и взмучивания (W_{2S}). Последнее слагаемое в (7) ответственно за уход токсикантов из активного слоя донных отложений путем его захоронения в более глубокие слои.

Приведенные выше уравнения необходимо дополнить балансовыми уравнениями на концентрации твердых частиц в воде (М) и в донных отложениях (M_S):

$$V(dM/dt) = W_M - QM - W_a AM + W_{2S} AM_S$$
$$V_S(dM_S/dt) W_a AM - W_{2S} AM_S - W_S AM_S \qquad (8)$$

где W_M – количество взвесей, поступающих в водоем в единицу времени; Q – объем воды, выходящей из водоема в единицу времени; W_Q, W_{Qs}, W_s – константы скорости процессов осаждения, взмучивания и захоронения твердых взвесей.

Приведенные выше уравнения позволяют рассчитывать временную динамику токсических веществ в воде. Они легко могут быть решены численно, однако, по мнению авторов модели, такое решение не позволяет получить качественное понимание действия различных факторов, определяющих распределение токсикантов в водоеме. Для этой цели в работе подробно рассмотрено стационарное решение систем (6 – 8), которое можно получить в аналитическом виде. Так, концентрация токсиканта в воде определяется следующим выражением

$$C_T = W_{TA} / (q + W_n) \qquad (9)$$

где $W_{TA} = W_T/A$ – приток токсиканта на единицу площади водоема, $q = Q/A$ – расход воды на единицу площади, W_n – полная скорость "потерь" (возможна ситуация, когда $W_n < 0$) токсиканта из системы на единицу поверхности, которая определяется взаимодействиями "вода-дно", "вода-атмосфера", а также его возможным распадом. Наиболее просто выражение для этой скорости можно записать при дополнительных предположениях об отсутствии распада токсиканта в донных отложениях и равенстве коэффициентов распределения (4) в поверхностных и поровых водах ($\mathcal{I} = \mathcal{I}_s$). Тогда концентрация токсиканта на твердых частицах не зависит от того, находятся ли они в воде (в виде взвеси) или в донных отложениях ($z = z_s$). Это также означает одинаковую концентрацию растворенной формы токсиканта в водной толще и поровых водах донных отложений ($C'_d = C'_{ds}$). В этом случае имеет следующее выражение

$$W_n = (K_l + K_d V/A) f_d + W_M f_p \qquad (10)$$

которое включает в себя как потери растворенной формы, так и потери взвешенной формы токсического вещества. Последний источник потерь определяется параметром W_M, который легко определить из стационарного решения уравнений баланса твердостей (8)

$$M = (W_M/A)/(q + W_M), \qquad W_M = W_Q W_s / (W_s + W_{Qs}) \qquad (11)$$

Таким образом, в данном упрощенном варианте модели полученное решение (9 – 11) имеет простой и наглядный смысл. Концентрация токсиканта в воде (в растворенной и взвешенной формах)

определяется общим приходом W_{TA} и потерями $W_П$, влияние которых зависит от гидрологических особенностей водоема - при больших скоростях водообмена ($q \gg W_П$) концентрация токсиканта в воде водоема не меняется и равна исходной (т.е. концентрации в воде, поступающей в водоем). При замедлении водообмена механизмы потерь уже успевают срабатывать, и концентрация токсиканта $C_Т$ изменяется. Масштаб этого изменения определяется величиной параметра $W_П$, описывающего уход вещества из воды как в растворенной форме (K_{ℓ} - улетучивание в атмосферу, K_{d} -химические превращения, биодеградация и т.д.), так и вместе со взвешенными частицами с их характерной скоростью оседания на дно W_M.

Описанный упрощенный вариант модели использовался для расчета степени загрязнения ряда озер различными веществами. Получено хорошее соответствие рассчитанной и наблюдаемой концентрации I,4 дихлорбензола в Цюрихском озере (Швейцария). Данное вещество находится преимущественно в растворенной форме, поэтому для него использование упрощенного варианта модели представляется оправданным. Этот же вариант был использован автором для оценки концентрации кадмия в озере Мичиган. Косвенным обоснованием этому послужили результаты работы /I6/ по исследованию содержания тяжелых металлов во взвесях и донных отложениях в озере Онтарио, показавшие, что концентрации цинка, свинца, меди, никеля и кадмия во взвешенной форме в пределах порядка величины равны концентрациям этих металлов в поверхностном слое донных отложений. Кадмий, в отличие от дихлорбензола, характеризуется высокой сорбционной способностью к твердым частицам ($\Gamma \approx$ $\approx$ 200000), так что для него существенное значение играет взвешенная форма - концентрация кадмия в воде определяется объемом его поступления и потерями при осаждении взвесей (см. (9), где $W_П = W_M / p$ в виду отсутствия заметных потерь растворенной формы). Полученная в работе оценка $C_Т$ примерно в два раза превосходит наблюдаемое в реальности значение концентрации кадмия, что можно считать вполне удовлетворительным соответствием, учитывая определенную грубость модели в её стационарном и упрощенном варианте.

Полный вариант модели с учетом временной динамики был ис-

пользован для описания поведения опасного органического токсиканта - полихлорированных бифенилов (ПХБ) в Великих Озерах, в частности, для расчета характерных времен реагирования водных систем на изменение объема поступления ПХБ /17/. Учитывались только крупномасштабные (годовые) изменения, поэтому каждое из озер рассматривалось как полностью перемешанный водоем (за исключением озера Эри, которое по морфометрическим соображениям разбивалось на три камеры) с учетом водообмена между ними. Концентрации взвешенных частиц в воде каждого из водоемов считались постоянными. Определяя экспериментально их значения и зная объем поступающих взвесей, из выражения (II) можно определить скорость потерь взвешенных частиц W_M . Последующая калибровка модели с использованием большого набора данных по загрязнению Великих Озер радиоактивным плутонием позволила определить другие важные параметры модели (такие, как константы скоростей осаждения, W_Q , и взмучивания, W_{RS}).

Подобным же образом в работе / 15/ рассмотрен другой тип водных систем - одномерный конвективный поток (без учета диффузионного перемешивания). Считая, что загрязняющее вещество попадает в такой поток в определенной точке (X = 0) и что поток по своим характеристикам на рассматриваемом участке однороден, можно получить в стационарных условиях следующее выражение

$$C_T(X) = (W_T/Q)exp[-(W_n/H)(X/u)] \qquad (12)$$

описывающее зависимости концентрации токсиканта в воде от расстояния (где H - глубина потока, - его скорость). Аналогичная экспоненциальная зависимость имеет место и для концентрации токсиканта в донных отложениях. Эта простая модель была использована для интерпретации экспериментальных результатов по тяжелым металлам (кадмий) в реке Шайо (Венгрия). При определенном выборе численного значения параметра W_n (которое представляется разумным) модель удовлетворительно описывает наблюдаемое падение концентрации кадмия в воде и донных отложениях по мере удаления от источника загрязнения.

Модель одномерного конвективного потока, упомянутая выше, весьма грубо и упрощенно отражает реальные процессы, происходящие в речных системах. Существует большое количество моделей

подобного рода. В качестве примера можно назвать модель, предложенную в работе /18/ для описания процессов русловой миграции ртути. Переменными модели являются концентрация ртути в воде (растворенная форма) и на взвешенных частицах в условиях установившегося речного потока; модель позволяет определить распределение ртути по длине рассматриваемого участка реки (140 км) при её известной концентрации в донных отложениях с учетом процессов сорбции и осаждения взвесей.

В настоящее время разработан ряд моделей, более корректно учитывающих наиболее важные физико-химические процессы, протекающие при попадании химических веществ в речные системы. Их краткий обзор можно найти в работе /19/. В качестве примера такой развитой модели рассмотрим, в общих чертах, модель транспорта неконсервативных химических веществ, предложенную в работах /19,20/. По своей математической постановке она сводится к системе одномерных конвективно-диффузионных уравнений, содержащих пространственно распределенные источники и стоки загрязнения

$$d\vec{m}/dt = (d/dy)(D^* d\vec{m}/dy) - d\vec{m}/dy - \{C\}\, d\vec{s}/dt - \{B\}\, d\vec{q}/dt + \vec{f} + \vec{q} \qquad (13)$$

Вектор $\vec{m}$ описывает поток химических веществ через сечение реки (число молей в единицу времени). Его составляющими являются компоненты водного раствора, т.е. группы ионов или молекул (например, Fe^{2+}, SO_4^-, H^+, O_2 и т.д.), концентрации и реакционные свойства которых определяют химический состав воды. Первые два слагаемых в правой части отражают изменение за счет турбулентной диффузии и конвекции. Роль пространственной координаты в данном случае играет переменная y ($dy = dx/U(x)$, где x - обычная координата вдоль течения реки, $U(x)$ - локальная скорость, усредненная по поперечному сечению, имеющая размерность времени и по смыслу являющаяся временем достижения заданной точки по течению частицей, движущейся в водном потоке. Параметр D^* - некоторый эффективный коэффициент турбулентной диффузии, $D^* = D/u^2$. Следующие два слагаемые описывают потери компонент из потока. Они могут быть связаны с тем, что различные компоненты в водной среде при определенных условиях

могут вступать в реакции друг с другом, результатом которых является образование твердых нерастворимых взвесей, способных выпадать на дно реки. Вектор $\vec{S}$ представляет собой набор "линейных концентраций" (количество молей на единицу "длины" y) этих осевших соединений, $\{C\}$ - матрица стехиометрических коэффициентов, связывающих набор компонент раствора с набором осаждающихся соединений в соответствующих уравнениях реакций. Скорость осаждения ($d\vec{S}/dt$) можно считать пропорциональной "линейной концентрации" нерастворимых соединений в воде, $\vec{\sigma}$, и в простейшем приближении описать следующим уравнением

$$d\vec{S}/dt = \{k_s\}\vec{\sigma} \qquad (14)$$

где $\{k_s\}$ - диагональная матрица констант скоростей оседания нерастворимых соединений.

Другим источником потерь из потока является адсорбция компонентов на поверхности дна с образованием новых соединений с "линейной концентрацией" $\vec{q}$ ($\{B\}$ - соответствующая матрица стехиометрических коэффициентов).

Последняя пара слагаемых в правой части отражает действие источников поступления компонентов в поток, разделяемых на активные и пассивные. Эффективность работы активного источника не зависит от текущего состояния воды в реке (например, сброс промышленных вод), а пассивного- зависит. В качестве примера действия пассивного источника можно привести растворение атмосферного кислорода в воде - скорость этого процесса существенно зависит от количества уже растворенного O_2.

Важной особенностью данной модели, нашедшей свое отражение в формулировке (13), является предположение о "мгновенном" установлении равновесия в химической подсистеме. Сложность и многообразие химических процессов в природных водах не позволяют на современном этапе описать образование всевозможных нерастворимых соединений кинетически. Поэтому в качестве химической подмодели была использована программа расчета равновесного состава природных вод MINEQL /21/ с обширным банком термодинамических данных. Эта универсальная программа предназначена для расчета равновесных концентраций различных растворимых и нерастворимых соединений, образующихся в природных водах при попадании в них заданных количеств разнообразных веществ. При

решении системы (I3) на каждом шаге происходит обращение к химической подмодели, которая по известным концентрациям компонентов в данной точке пространства и времени рассчитывает их изменения под влиянием источников и стоков.

Данная модель успешно имитировала отклик природной системы (ручей, протекающий через заброшенный рудник и транспортирующий большое количество тяжелых металлов) на мощное внешнее воздействие. В определенной точке ручья в воду сбрасывалось большое количество гидроксида натрия ($NaOH$), что вызывало резкое изменение величины pH воды (от 2 до I2) и соответствующее перераспределение тяжелых металлов между растворимыми и нерастворимыми формами. Система пунктов контроля, расположенных ниже по течению непрерывно регистрировала эти изменения. Следует отметить, что при таком воздействии происходит высвобождение большого количества ионов натрия (Na^{+}), которые можно рассматривать как консервативный компонент водного раствора. Сравнение рассчитываемых моделью и наблюдаемых экспериментально картин движения ионов натрия вниз по течению позволило определить гидрологические параметры, входящие в модель. Откалиброванная таким образом модель успешно воспроизводила экспериментальную ситуацию.

Определенный интерес представляет модель транспорта кадмия в реке Шайо (Венгрия), описание которой приведено в работах /22,23/. Модель основана на одномерных диффузионно-конвективных уравнениях для трех форм загрязнителя: растворенный кадмий; адсорбированный взвесями и кадмий в донных отложениях. Учтены переходы между этими формами, параметры этих процессов были определены в ходе натурных и лабораторных исследований. Построенная модель активно использовалась для прогноза возможных изменений уровня загрязнения реки при изменениях её гидрологического режима и внешней нагрузки по кадмию.

В заключение данного раздела мы коснемся модели, при создании которой была сделана попытка отойти от традиционного предположения о мгновенном установлении равновесия между различными формами загрязняющего вещества в водной среде. Описанная в работах /24-26/ модель *NONEQUT* предназначена для расчета пространственного и временного распределения тяжелых метал-

лов в кислых (pH $\angle$ 6,5) мягких водах с учетом конечных скоростей протекания химических процессов. В таких условиях для большинства металлов можно пренебречь образованием неорганических соединений (комплексов), предполагая, что их ионы связываются только с органическими комплексообразователями, а также с частицами песка, глины, илистыми фракциями и т.д. По своим гидрологическим параметрам данная модель является камерной, между камерами осуществляется обмен металлами в закомплексованной и свободноионной формах и субстратами, на которых происходит адсорбция металлов (взвешенные и коллоидные частицы). Каждая камера представляет собой своеобразный реактор, в котором протекают процессы сорбции и ионного обмена, рассматриваемые кинетически. В основе их описания лежит понятие о максимальной емкости субстрата по отношению к данному металлу (количество граммов субстрата, необходимое для связывания одного грамма металла). Предлагается также учитывать зависимость скорости этих процессов от pH среды на основе эмпирических соотношений. Кроме этих процессов учитывается осаждение взвесей на дно и взмучивание, а также катионный обмен между поверхностными водами и поровыми водами донных отложений.

В отличие от других тяжелых металлов ртуть в силу ряда своих специфических свойств требует определенной модификации модели. Для этого, кроме ионной формы Hg^{2+}, рассматривается так же монометилртуть (CH_3Hg^+) и восстановленная форма Hg^0. Взаимопревращения этих форм определяются процессами "окисления-восстановления" и "метилирования-деметилирования", которые также предлагается описывать кинетически (процессы метилирования моделируются на основании результатов работы /27/).

В целом данная модель , по-видимому, способна достаточно детально отражать основные процессы, определяющие судьбу тяжелых металлов в воде с низкими значениями pH. Однако её применение для реальных природных систем требует знания колоссального количества различных параметров. Поэтому наиболее подходящей областью её использования, на наш взгляд, следует считать интерпретацию результатов различных исследований модельных систем с небольшим количеством инградиентов и контролируемыми внешними условиями. Так, при соответствующей калибровке она довольно

успешно имитировала процессы в лабораторной системе, состоящей из водного раствора двух металлов (при их последовательном растворении) и одного субстрата (глины). Кроме того автор модели предлагает использовать её для оценки степени риска при различных воздействиях на природные объекты с применением техники Монте-Карло /26/. Для этого делается предположение, что все параметры модели подчиняются нормальному распределению с определенными заданными средними значениями и дисперсиями. Численные значения параметров в пределах распределения при каждой прогонке модели выбираются случайным образом. Конечный результат на выходе программы (например, концентрация особо токсичной формы какого-либо тяжелого металла в воде) сравнивается с предельно допустимым пороговым уровнем. Путем многочисленных прогонок с различными наборами параметров определяется искомая степень риска (путем деления числа прогонок с результатом, превышающим пороговый уровень, на общее число прогонок).

6.3. Модели движения токсических веществ по трофическим цепям

Очень часто при изучении экосистем возникает следующая задача: зная концентрацию токсикантов в воде, рассчитать степень заражения обитателей экосистемы, в первую очередь, рыбы как непосредственного звена на пути движения токсикантов к человеку. Эта часть более общей проблемы поведения загрязняющих веществ в окружающей среде также эффективно исследовалась средствами математического моделирования. Более узкая постановка вопроса делает возможным ограничиться лишь биологической компонентой экосистем, что позволяет более глубоко взглянуть в детали процесса биоаккумуляции токсикантов, учесть видовые и возрастные особенности его протекания.

В настоящее время существует ряд моделей, описывающих процесс накопления тяжелых металлов пресноводными организмами. Эти модели существенно различаются по своей гибкости и степени сложности. Наиболее простые из них являются попыткой количественно описать связь между концентрацией токсиканта в воде и скоростью его накопления водными организмами на основе обработки данных

наблюдений при помощи регрессионного анализа. Так, в работе /28/ результаты экспериментов по прямому поглощению метилртути одним из видов рыб описываются на основании 7 различных моделей. Оказалось, что удовлетворительно описывают экспериментальные данные лишь наиболее сложные из них. В то же время сравнимую с ними точность дает простая гиперболическая форма зависимости концентрации токсиканта от времени, у которой есть свои преимущества в практическом использовании, например, меньшее количество подгоночных параметров (хотя и не имеющих наглядного смысла, в отличие от параметров сложных моделей).

Несомненно, более интересной представляется попытка количественно связать уровень токсиканта (в данном случае ртути) в рыбе с уровнем загрязнения среды и определенными свойствами водной экосистемы, от которых в наибольшей степени зависит процесс биоаккумуляции /29/. По мнению автора данной работы, такими свойствами являются значения pH воды и трофический уровень водоема. Хорошо известно, что концентрация ртути в рыбе особенно велика в олиготрофных водоемах с низким значением pH воды. В качестве показателя загрязнения рыбы ртутью предлагается принять концентрацию метилртути в килограммовой щуке. Степень загрязнения ртутью водоема можно оценивать концентрацией ртути в верхнем сантиметровом слое донных отложений, активно взаимодействующем с водой. Трофический уровень водоема предлагается характеризовать так называемым индексом биопродуктивности, который на практике можно оценить по концентрации общего фосфора в воде или измерить экспериментально. На основании анализа большого количества данных по наличию ртути в рыбе озер Швеции предложена следующая формула

$$F(Hg) = 4.8 \cdot \lg[1+S(Hg)/200]/[(pH-2)\lg BPI \qquad (15)$$

где $F(Hg)$ – концентрация метилртути в однокилограммовой щуке (в мг/кг сырого веса), $S(Hg)$ – средняя по площади концентрация ртути в односантиметровом слое донных отложений (в нг/г сухого веса), pH – среднее значение pH воды (с учетом сезонных изменений), BPI – индекс биопродуктивности водоема. Данная формула применима к водоемам, где верхний слой донных отложений формируется оседающими взвесями, и процессы транспорта и эрозии донных отложений незначительны. Её применение к ряду водое-

мов, проведенное в целях её проверки, показало хорошее соответствие наблюдаемых и рассчитанных величин (коэффициент корреляции неожиданно высок, около 0,8). Автор работы предлагает использовать данную формулу в качестве оперативного инструмента диагностики и прогноза уровня загрязнения водоемов, поскольку для её применения требуется небольшое количество информации, которая может быть сравнительно легко и быстро получена.

Приведенное выражение (I5) было применено независимой группой исследователей для анализа уровня метилртути в рыбе ряда озер и водохранилищ Финляндии /30/. Оказалось, что наблюдаемые значения содержания ртути в рыбе в естественных водоемах в I,5-2 раза превышают рассчитанные по формуле (I5). Для водохранилищ это расхождение более значительно – в 5–8 раз, что, по-видимому, связано с особенностями формирования дна недавно созданных водоемов. В целом же следует отметить, что приведенное выражение в состоянии обеспечивать качественно верные результаты.

Существует ряд работ, в которых за основу взяты различные модели пищевой цепи, вдоль которой происходит движение токсиканта. В качестве примера можно назвать работу /3I/ основанную на математической модели незамкнутой трофической цепи произвольной длины. Для получения аналитического решения авторами был сделан ряд упрощающих предположений, некоторые из которых (равенство нулю коэффициентов выведения токсиканта для всех трофических уровней; предположение о том, что все уровни, кроме первого, не получают токсикант непосредственно из воды) сомнительны, по крайней мере, для большого числа загрязняющих веществ. В результате, помимо исследования вопроса об устойчивости такой цепи, получено выражение для стационарных концентраций токсиканта в различных звеньях цепи (i – номер звена)

$$C_i = \beta_i C_1, \quad \beta_i = (k_i k_{i-1} \dots k_2)^{-1}, \quad (i = 2, 3, \dots, n) \qquad (I6)$$

где k_i – "к.п.д. переработки пищи" i -тым уровнем (та доля биомассы i – I уровня, которая при её употреблении в пищу -тым уровнем идет на рост его биомассы), а C_I является известной функцией концентрации токсиканта в воде и поглощающих способностей первого трофического уровня. По мнению авторов, коэф-

фициенты концентрации β_i, вычисленные по формуле (16), могут быть использованы для верхних оценок реальных коэффициентов накопления. На наш взгляд, такое утверждение представляется сомнительным. Помимо того, что спорны (а зачастую и просто несправедливы) сами предположения, на основе которых получены данные выражения, из (16) вытекает, что биоаккумуляция на каждом уровне определяется только свойствами самой цепи и совершенно не зависит от свойств токсиканта. Никакого разумного применения оценки типа (16), по-видимому, не имеют.

Более реалистичный подход к описанию движения токсикантов по пищевой цепи применен в работе /32/. Рассматривая трофическую цепь довольно общего вида, автор работы при разумных предположениях (не всегда строго выполняющихся, но позволяющих понять принципиальные особенности явления, абстрагируясь от частностей) получил выражения, связывающие уровень токсиканта в определенном звене цепи со свойствами пищевой цепи и токсиканта. В стационарном варианте фактор биоаккумуляции на i-том уровне (отношение концентрации в организмах i-го звена к концентрации токсиканта в воде) имеет следующий вид

$$N_n = N_{nW} + \sum_{j=1}^{n-1} \left(\prod_{i=j+1}^{n} f_{i,i-1} \right) N_{jW} \qquad (17)$$

где N_{nW} - вклад в фактор биоаккумуляции, обусловленный прямым поглощением токсиканта из воды. Второе слагаемое в первой части отражает вклад пищевой цепи, эффективность передачи токсиканта от звена к звену определяется параметром

$$f_{i,i-1} = \alpha_{i,i-1}\, a_{i,i-1} / k_i \qquad (18)$$

где $\alpha_{i,i-1}$ - коэффициент ассимиляции токсиканта i-тым звеном (отношение количества усвоенного вещества к количеству поглощенного с пищей); $a_{i,i-1}$ - удельная константа скорости потребления организмом i-го уровня организмов низшего уровня (количество биомассы низшего уровня, потребляемое единицей биомассы более высокого уровня в единицу времени); k_i - константа скорости суммарных потерь токсиканта, обусловленных процессами десорбции, выделения и роста (так называемое "разбавление ростом"). Подчеркнем, что (17 - 18) в отличие от (16) отражает

влияние не только свойств пищевой цепи, но и биохимических характеристик токсиканта.

Описанная выше в общих чертах модель была применена для решения вопроса об относительной важности каналов поглощения из воды и из пищи ряда химических веществ (полихлорированные бифенилы, плутоний-239, цезий-137) в трофической цепи, состоящей из четырех звеньев: фитопланктон - зоопланктон - маленькие рыбы-большие рыбы. Входящие в модель параметры определялись из литературных данных с последующей калибровкой на основании синтеза большого количества информации об уровнях загрязнения указанными выше веществами различных экосистем. Такое рассмотрение позволило сделать важные выводы об относительном весе различных путей попадания токсикантов в водные организмы.Так, загрязнения полихлорированными бифенилами на высших уровнях цепи практически полностью обусловлено пищевой цепью, в то время, как для плутония-239 определяющим является прямое поглощение из воды. Что касается цезия-137, то для него реализуется промежуточная ситуация со значительным влиянием пищевой цепи. Таким образом, в данном случае математическое моделирование выступает одним из средств получения информации о принципиальных сторонах такого сложного явления, как биоаккумуляция токсичных веществ в водных экосистемах.

Весьма близкий подход к обсуждаемой проблеме предложен в работе /33/, см. также /2/. Ряд параметров, описывающих пищевую цепь, аналогичен параметрам, широко используемым в моделях эвтрофикации. Для первоначальной оценки других параметров модели предлагается использовать метод, основанный на их эмпирической зависимости от размеров организмов /34/.

Модели такого рода довольно широко используются (см., например /35/), они достаточно просты по формулировке в силу своей феноменологичности. Однако, именно из-за этого они не способны отразить ряд существенных черт процессов биоаккумуляции, например, влияние возрастных особенностей. Для решения таких задач необходимо использовать более совершенные модели, основанные на общих принципах жизнедеятельности водных организмов.

Одной из первых таких попыток стала модель аккумуляции ме-

тилртути в водной трофической цепочке, состоящей из трех звеньев: беспозвоночные (хирономиды) - плотва - щука /36/. Основной идеей, заложенной в модель, была связь количества поглощаемого организмом токсиканта с его энергетическими потребностями. Количество метилртути, накапливающейся в организме рассматриваемого обитателя водной среды, зависит не только от его концентрации в воде и пище, но и от объема поглощаемой пищи(рациона), объема воды, проходящей через жабры и соответствующих коэффициентов ассимиляции. Объем используемой для дыхания воды и рацион рассчитываются из потребностей особи в пище и кислороде, которые в свою очередь, связаны с весом тела и скоростью роста. Важную роль также играет процесс выделения токсиканта с продуктами жизнедеятельности, скорость которого считалась пропорциональной его концентрации в теле и удельной скорости метаболизма. В данной модели учитывалась зависимость скорости метаболизма от температуры окружающей среды.

Кроме температуры, входными параметрами модели являются также концентрации метилртути и кислорода в воде, концентрация метилртути в пище плотвы (хирономиды), в зависимости от которых рассчитывается концентрация метилртути в теле плотвы и щук разных возрастных классов. Модель оказалась способной не только отразить основные свойства процесса накопления метилртути, известные экспериментально (увеличение концентрации с возрастом и размерами, существенное превышение концентрации метилртути в теле хищников по сравнению с их жертвами), но и давать хорошее количественное соответствие с экспериментальными результатами /37/ за исключением рыб младших возрастных классов.

Определенная степень общности, достигнутая путем сведения потока метилртути по пищевой цепи к биоэнергетическому потоку, позволяет сравнительно просто перестроить данную модель на другие системы, в частности, на другие токсические вещества. Это достигается путем изменения коэффициентов ассимиляции токсикантов жабрами и стенками пищевода, а также изменением некоторых параметров, определяющих скорость вывода токсикантов из организма. Настройка на другие виды может быть осуществлена изменением параметров роста и скорости метаболизма. Модифицированная таким образом модель была успешно применена для определения уровня

некоторых токсикантов (метилртуть, ДДТ и ПХБ) для четырех видов рыб в реке Оттава /38/.

Дальнейший прогресс в моделировании биотической стадии миграции токсикантов связан с классической работой /39/ по биоаккумуляции метилртути и ПХБ одним из обитателей реки Оттава (желтый окунь, *Perca flavescens*). В настоящее время данная модель и идеи, заложенные в её основе, широко используются (см., например, /40/), поэтому остановимся на ней подробней.

Рассматриваемая биоэнергетическая модель накопления токсикантов рыбами основана на соединении принципов биоэнергетики и биокинетических свойств токсических веществ. Скорость накопления токсиканта можно записать следующим образом

$$dP/dt = e_{pf} C_f R + e_{pw} C_w V - kPW^{\gamma}, \qquad (19)$$

где $P(t)$ - количество токсического вещества в теле особи возраста t ; e_{pf} и e_{pw} - коэффициенты эффективности поглощения токсиканта из пищи и воды, соответственно; R - рацион (масса потребляемой пищи в единицу времени); V - объем воды, проходящей через жабры в единицу времени; C_f и C_w - концентрация токсиканта в пище и воде, соответственно; W - вес особи; k - коэффициент очищения; γ - эмпирический коэффициент. В данном выражении первые два слагаемых в правой части описывают процессы поглощения токсиканта из воды и пищи, третье - очищение организма благодаря выделениям.

Входящие в (19) величины R и V могут быть рассчитаны на основе энергетического баланса. Так, энергия, содержащаяся в поглощаемой организмом пище (с учетом потерь), расходуется на метаболическую активность и на рост организма, т.е.

$$q_f e_f R = Q + q_a (dW/dt) \qquad (20)$$

где e_f - эффективность усвоения пищи, Q - скорость метаболизма, q_f и q_a - калорические эквиваленты пищи и тканей организма, потребляющего пищу, соответственно. Оригинальным моментом в данной работе является разделение метаболизма на два слагаемых, одно из которых зависит от веса организма ("поддерживающий" метаболизм), а другое связано с дополнительными метаболическими затратами на рост и, следовательно, пропорционально его скорости. Таким образом,

$$Q = \alpha W^{\nu} + q_a \beta (dW/dt) \qquad (21)$$

и необходимый для жизнедеятельности и роста рацион равен

$$R=(q_f l_f)^{-1}[\alpha W^{\gamma}+q_a(1+\beta)(dW/dt)] \qquad (22)$$

Что касается объема проходящей при дыхании через жабры воды, то его также можно определить исходя из связи между потребностями в кислороде при метаболической деятельности и объемом воды, содержащим данное количество кислорода, т.е.

$$Q=e_{ox}C_{ox}q_{ox}V \qquad (23)$$

где e_{ox} - эффективность усвоения кислорода жабрами, C_{ox} - концентрация кислорода в воде, q_{ox} - калорический эквивалент кислорода.

Уравнения (22-23) описывают биоэнергетику организма. Следует отметить, что (22), по-видимому, не является точным отражением понимания метаболических процессов, но оно позволяет достичь определенного уровня общности в математическом моделировании биоэнергетики рыб. В результате исходное уравнение (19) можно переписать в следующем виде

$$dP/dt=(e_{pw}C_{pw}/e_{ox}C_{ox}q_{ox})[\alpha W^{\gamma}+\beta(dW/dt)]+$$
$$+(e_{pf}C_{pf}/q_f l_f)[\alpha W^{\gamma}+q_a(1+\beta)(dW/dt)]-KPW^{\xi} \qquad (24)$$

Данное уравнение представляет собой математическую формулировку процесса накопления рыбами токсических веществ. В нем четко разделены параметры, определяющие только развитие организма (например, скорость роста dW/dt , эффективность переработки пищи для потребностей роста β и т.д.) и параметры, зависящие от типа токсического вещества (например, коэффициенты эффективности поглощения токсикантов e_{pf} и e_{pw} , коэффициент очищения K). Их численные значения определялись путем сопоставления известных в литературе данных, а также на основании проведенных натурных исследований и лабораторных экспериментов. Ряд параметров испытывают значительные сезонные изменения, например, зависящие от температуры воды (уровень метаболизма α , концентрация кислорода в воде C_{ox}). Эмпирические зависимости такого рода известны из литературы, их комбинированное с результатами натурных исследований использование позволило достаточно удовлетворительно воспроизвести сезонное поведение данных параметров.

Одним из узловых пунктов данной модели является проблема адекватного описания роста рыб, т.е. определение функции dW/dt. Изменение веса рыб рассматривалось с двумя различными разреше-

ниями по времени: недельное и годовое. Динамика роста по годам моделировалась на основании широко используемого в литературе уравнения работы /41/, аналогично моделировался рост и в работе /36/

$$L(t) = L_{\infty}\{1 - exp[-b(t - t_0)]\} \qquad (25)$$

где L - длина тела, t - возраст особи в годах. Параметры L_{∞}, b, t_0 определялись подгонкой под известные в литературе данные по развитию популяций *Perca flavescens* в реке Оттава. Для определения веса по его длине использовалось соотношение

$$W = \lambda L^{f} \qquad (26)$$

с эмпирически подобранными параметрами. Определение недельной динамики роста основывалось на том, что сезон роста желтого окуня в реке Оттава продолжается от середины мая до середины сентября, причем изменение веса тела во время сезона роста описывается кривой типа сигмоиды. Наложение такой недельной динамики на годовые изменения (25) позволило отразить изменение веса рыб понедельно на всем протяжении их жизни. В ходе исследований было проведено сравнение результатов, полученных при понедельном и годовом моделировании роста (без учета сезонных изменений внутри года). Оказалось, что моделирование роста с годовым шагом, с использованием среднегодовых значений таких параметров, как концентрация кислорода в воде или уровень метаболизма α, дает удовлетворительное согласие с результатами, полученными при понедельном моделировании с учетом сезонных изменений (так, при расчете годового рациона или годового потока воды через жабры при этих двух подходах расхождение не превышало 30%). По мнению авторов, ошибка, вносимая при таком углубленном, с шагом в год, взгляде на систему незначительна по сравнению с ошибками, обусловленными использованием закона роста в форме (25). Этот закон совершенно не учитывает разброса в скоростях роста отдельных особей, который в природе может быть значительным. Более того, как правило, часто отсутствует информация о сезонных изменениях концентрации токсиканта в воде и пище рыб. Использование среднегодовых значений этих параметров дает погрешность, которая, по всей видимости, может превосходить погрешности, связанные с использованием среднегодовых величин при моделировании биоэнергетики рыб.

Применение развитой модели к описанию процессов накопления желтым окунем метилртути и ПХБ показало удовлетворительное согласие между рассчитанными и экспериментальными зависимостями концентрации токсикантов в теле рыб от их веса. С хорошей степенью точности эта зависимость аппроксимируется степенной функцией

$$P/W = \varepsilon W^{\sigma} \qquad (27)$$

В работе проведен анализ чувствительности параметров ε и σ к изменению параметров модели. Так, например, изменения концентрации метилртути в воде C_{pw} и пище C_{pf} , и также коэффициента очищения очень слабо влияют на параметр σ , т.е. на наклон кривой (27) в двойной логарифмической системе координат. Зато коэффициент ε существенно зависит как от этих параметров, так и от параметров роста рыб. Значительное влияние на величину σ имеет показатель степени f_{ε} в слагаемом, описывающем процесс выведения токсиканта (последний член в выражениях (19) и (24)). Отмеченное влияние скорости роста на накопление токсиканта отражает такое интересное свойство процесса биоаккумуляции, как "разбавление ростом". Оно заключается в том, что в особях, достигающих одного и того же веса за разные времена, концентрация токсиканта также будет различной: чем выше была скорость роста, тем ниже концентрация.

Характеризуя данную модель в целом, следует отметить высокий уровень универсальности, обеспечивающий возможность её применения для моделирования процессов биоаккумуляции широкого спектра токсических веществ, в том числе и тяжелых металлов. Определенная сложность модели, требующей высокого уровня изученности биоэнергетики рассматриваемого вида и биокинетических свойств рассматриваемого токсиканта, позволяет учитывать довольно тонкие детали обсуждаемого явления.

В настоящее время в литературе используются различные модификации описанной выше биоэнергетической модели. В качестве примера можно указать работу /42/, в которой учитывается влияние рыболовной деятельности на процесс биоаккумуляции и поток токсических веществ к человеку. Интенсивная рыболовная деятельность существенно сказывается на формирование рыбных популяций, сокращая средние размеры особей (так в рассмотренном в работе при-

мере озерной форели в Великих Озерах улов на современном уровне сокращает средний вес форели вдвое). Это приводит к уменьшению средней концентрации токсикантов в рыбе. Для озерной форели нынешний уровень рыболовной деятельности сокращает среднюю концентрацию ПХБ в их теле примерно на 20%. На основе модели обсуждается поток ПХБ с выловленной рыбой к человеку. Количество отловленной рыбы как функция интенсивности рыболовной деятельности проходит через максимум, следовательно, через максимум проходит и поток токсикантов к человеку. Таким образом, модели такого рода могут быть использованы при планировании рыболовной деятельности при возможной угрозе заражения рыбы токсическими веществами.

В описанной выше модели рацион определялся из потребностей рассматриваемой особи в пище для поддержания своей жизнедеятельности. В условиях лабораторного эксперимента условия питания можно регулировать с целью исследования их влияния на процессы биоаккумуляции (см., например, /43/.

Влияние условий питания в математической модели процессов биоаккумуляции было рассмотрено в работе /44/. Авторы данной работы ввели понятие количественного фактора условий питания,зависящего от средней плотности пищи (жертв) и параметра агломерации (степени отклонения плотности пищи в отдельных точках пространств от среднего значения). Этот фактор может быть определен экспериментально, в свою очередь, через него может быть определен рацион (в данной работе считалось, что рацион прямо пропорционален весу организма, коэффициент пропорциональности зависит от фактора условий питания). Пищевая цепь состояла из двух звеньев: жертва-хищник. Кроме движения токсиканта по цепи, рассматривается его непосредственное поглощение из воды обоими звеньями и выведение из организма (параметры этих процессов определялись экспериментально). Изменение веса хищников во времени описывалось кривой логистического типа, константа скорости вывода токсиканта из организма хищников считалось степенной функцией веса организма (как и в модели /39/).

При данных предположениях получен ряд кривых, определяющих динамику временного поведения веса хищников и концентрации токсиканта в их теле, при различных значениях параметров модели

(в т.ч. и условий питания). Данная модель была использована авторами для имитации экспериментальных результатов по биоаккумуляции цезия-137 в лабораторных условиях /45/. Было получено удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных результатов при определенной калибровке модели. Важно то, что описанная модель хорошо отражает основные экспериментальные факты, полученные в ходе лабораторных исследований двухуровневой пищевой цепи (пескарь - астронотус): I) концентрация цезия в теле хищника растет с увеличением рациона; 2) величина интервала между приемами пищи не играет существенной роли в условиях эксперимента; 3) важную роль играет изменение веса хищника, обусловленное ростом, - в эксперименте и модельной имитации отчетливо зафиксировано "разбавление" концентрации токсиканта ростом хищника. В данном случае математическое моделирование выступает эффективным средством исследования закономерностей сложного явления, подкрепляющим лабораторные исследования и позволяющим проследить действие различных факторов, влияние которых в условиях эксперимента зачастую невозможно разделить друг от друга

Выше мы не раз отмечали одно из важных свойств процессов биоаккумуляции - существенное повышение уровня содержания токсических веществ в организмах данного вида при увеличении их веса. Такое свойство всегда наблюдается в природных условиях /30/ и находит отражение в моделях высокого уровня (см.(27)). Обсуждению этого феномена с общих физико-биологических позиций посвящена работа /46/. Автор, не обращаясь к какой-либо конкретной модели биоаккумуляции, показывает, что в основе такого поведения живых существ могут лежать три следующих принципа, достаточно простых и интуитивно понятных, чтобы быть принятыми в качестве постулатов.

I) В равновесных условиях количество поглощенного токсиканта равно произведению константы скорости поглощения (количество поглощенного вещества в единицу времени) на среднее время нахождения токсиканта в теле организма;
2) Изменение размера организма непосредственно не влияет на скорость метаболизма его отдельных клеток;
3) Полное количество поглощаемых организмом веществ возрастает с увеличением его размеров.

Непосредственное использование данных принципов приводит к зависимости концентрации токсикантов в организме от его размеров (для данного вида). Любопытно, что в данное рассмотрение не входит понятие "возраст" особи, для качественного объяснения обсуждаемой зависимости не было необходимости введения такого параметра. По мнению автора данной работы, зависимость уровня токсических веществ от размеров особей необходимо учитывать не только в моделях биоаккумуляции, но и при практических действиях по контролю за уровнем загрязненности экосистем (например, при введении ограничений на коммерческий и спортивный отлов рыбы).

В рассмотренных выше моделях кроме разве что у Бердникова и др. /31/ фактически не учитывалось токсическое действие загрязняющих веществ на водные организмы, проявляющееся в повышении их смертности или в угнетении стадий размножения и роста. Это, по-видимому, справедливо при не слишком высоких уровнях загрязнения водных систем. В противном случае влияние токсикантов на динамику развития гидробионтов учитывать необходимо (см., например, работу /47/) по иммитационному моделированию влияния промышленных сбросов на стабильные рыбные популяции), хотя сведения об этом явлении весьма малочисленны. Математическое моделирование применяется для описания простых модельных систем с довольно общих позиций (существование решений, проблема устойчивости и т.д.), хотя и для них анализ достаточно сложен /48,49/. Широкого использования для описания реальных систем такие модели в настоящее время пока ещё не имеют.

6.4. Комплексные экологические модели

Рассматриваются модели поведения ртути в пресноводных экосистемах, комплексно учитывающих как абиотические, так и биотические компоненты. Наиболее удобный и перспективный путь построения экологических моделей, на наш взгляд, заключается в соединении физико-химических моделей (определяющих концентрацию токсических веществ в абиотических компонентах экосистем) с моделями движения токсикантов по трофическим цепям (связывающими концентрацию токсиканта в различных звеньях цепи с его концен-

трацией в воде). Примером такого подхода служит экологическая модель Томанна /I5/, содержащая в качестве подмоделей физико-химическую модель /I7/, (см. 6.2) и модель миграции токсикантов по трофической цепи /32/ (см. 6.3). Один из способов построения таких моделей изложен также в работах /2,33/. Конструирование сложных моделей путем соединения более частных имеет несомненные достоинства, поскольку каждая из подмоделей может быть отлажена, откалибрована и проверена независимо от других.

В то же время в литературе известны модели, которые по своей структуре нельзя разбить на подмодели биотических и абиотических процессов. Одним из интересных примеров может служить модель поведения ртути на одном из участков реки Оттава /I,50/. Эта модель была создана в ходе комплексного исследования закономерностей миграции ртути в экосистеме реки Оттава, проводившегося в течение пятилетнего срока большим коллективом исследователей /5I/. Для изучения проблемы методами математического моделирования наиболее пригодной, по мнению исследователей, оказалась камерная модель, причем разбиение на камеры осуществлялось не в реальном физическом пространстве, а в некотором "экологическом". В качестве таких камер (с однородными свойствами внутри каждой из них) были выбраны следующие компоненты водной системы на исследуемом трехмильном участке, различающиеся по физическим и биологическим особенностям: I) вода (фильтрат 0,45 мкм); 2) взвешенные минеральные и органические частицы; 3) донные отложения; 4) высшие растения; 5) беспозвоночные (преимущественно, бентосные); 6) рыбы.

Переменными состояниями модели являются значения массы каждой из перечисленных выше камер и массы ртути (в форме неорганической ртути и метилртути по отдельности) в каждой из них (всего I8). По своей структуре модель является балансной с чисто феноменологическим описанием потоков вещества между камерами. Авторы принципиально не включают в рассмотрение механизмы, работающие на более детальном уровне, чем просто перенос вещества. По их мнению, такая детализация существенно усложняет модель, увеличивая количество параметров, вследствие чего затрудняется её использование для рассмотрения общей проблемы распределения и миграции ртути. Конечно, это упрощает модель, но, с другой сто-

роны, при этом описание многих взаимодействий приобретает чисто имитационный характер, зачастую не отражая реальных механизмов взаимодействий (а то и искажая их). При этом кинетические коэффициенты, фигурирующие в математической записи взаимодействий между камерами, носят некоторый "эффективный" смысл (например, "масса взвеси, поглощаемая единицей массы беспозвоночных в единицу времени", или "масса растений, оседающих в единицу времени на дно за счет естественной гибели"), что требует специальных усилий по их определению именно в такой форме. В данной работе это удалось осуществить благодаря тому, что моделирование являлось составной частью обширного комплексного исследования с большим объемом полевых и лабораторных работ, направленных на решение поставленной задачи. В ходе такой программы связь "натурные исследования - моделирование " была двусторонней. Математическое моделирование не просто опиралось на данные наблюдений, но, в свою очередь, способствовало выявлению тех взаимодействий, которые наиболее важны для распределения и миграции ртути и, следовательно, к исследованию которых должно быть приковано особое внимание. В данном случае к ним были отнесены метилирование (в первую очередь) и сорбционные процессы в системе "вода - взвеси - донные отложения". В обсуждаемой работе отчетливо проявилась одна из возможных областей плодотворного использования методов математического моделирования - расстановка приоритетов в исследовании проблемы.

Ещё одна модель подобного типа создана для описания распределения ртути в экосистеме лесного ручья /52/. Рассматриваются две формы существования соединений ртути в воде - неорганическая ртуть (за основную форму принята ионная форма Hg^{2+}) и органическая (здесь за основную форму принята монометилртуть вследствие высокой летучести диметилртути). Входными параметрами модели являются концентрации растворенной ртути в обеих формах в воде, в зависимости от их значений рассчитываются содержания ртути в основных компонентах экосистемы: донных отложениях, детрите, беспозвоночных и рыбе. В данном случае пищевая цепь специфична для лесного ручья и состоит из трех звеньев: детрит - беспозвоночные - рыбы. В качестве одной из подмоделей

использовалась модель развития детрита /53/, описывающая формирование этого органического вещества и его распределение по размерам частиц с учетом степени заселенности этих частиц микроорганизмами.

Все процессы, перераспределяющие ртуть в системе, рассматриваются кинетически. Для описания процессов сорбции ртути донными отложениями и частицами детрита используется изотерма Лэнгмюра. Адсорбированная донными отложениями и взвешенным детритом ртуть способна переходить из одной формы в другую благодаря совместному действию процессов метилирования и деметилирования, протекающих с участием микроорганизмов. При их описании в данной модели учитывались такие факторы, как микробиальная активность и температура среды (согласно результатам работы /27/).

При моделировании процессов биоаккумуляции рассматривались оба канала поглощения ртути - непосредственно из воды и через пищевую цепь. Количество потребляемой пищи и проходящей через дыхательные органы воды рассчитывались из энергетических нужд водных организмов с учетом температурной зависимости метаболических процессов. Принималась во внимание также возможность выведения ртути из организма, причем скорость этого процесса тоже связывалась со скоростью метаболизма.

Характерной чертой описанной выше модели является чрезвычайно большое количество входящих в неё параметров. Налицо стремление авторов максимально детализовать описание всех процессов (такой подход коренным образом отличается от использованного в работе /50/). В силу этого использование предложенной модели для реальных природных систем требует большого объема полевых и лабораторных исследований; ни одна из подходящих систем (лесной ручей) в настоящее время до такой степени не изучена, поэтому вопрос о применении и проверке модели остается открытым.

В качестве иллюстрации действия своей модели авторы рассмотрели реакцию гипотетической модельной системы на изменение содержания ртути в воде. Параметры, необходимые для таких расчетов, были определены путем анализа большого количества литературных данных (многие из которых получены для систем, имеющих весьма отдаленное отношение к моделируемой). Несмотря на это модель в целом качественно правильно воспроизводит ожидаемые

реакции системы на изменение степени ртутного загрязнения воды. Например, модель четко воспроизводит аккумулирующую роль донных отложений и их способность служить источником вторичного загрязнения воды.

6. Заключение

В настоящем обзоре мы попытались отразить современное состояние проблемы математического моделирования поведения тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. Число работ в этой области сравнительно невелико, хотя в связи с непрерывно растущим вниманием к проблемам окружающей среды следует ожидать более интенсивного дальнейшего роста числа публикаций. Приведенные в обзоре модели сильно различаются по своему уровню, причем даже самые развитые из них отражают далеко не все принципиальные моменты, определяющие судьбу токсических веществ в водной среде. В большинстве случаев реальная картина существенно упрощается, причем зачастую совершенно неоправданно. Многие модели страдают несбалансированностью в описании различных сторон явления. Все это указывает на то, что в настоящее время данная отрасль знания находится на этапе своего формирования, современный уровень её развития не в состоянии в полной мере удовлетворить запросы практики.

Литература

1. Principles of ecotoxicology: scope riport // Ed. Butler G.C. - John Wiley and sons, Chichester et al., 1978. - 380 p.

2. Йоргенсен С.Е. Управление озерными системами. - М., Агропромиздат, 1985. - 160 с.

3. Jorgensen S.E. Fundamentals of ecological modelling. - Elsevier, Amsterdam et al., 1986. - 389 p.

4. Strâskraba M., Gnauck A. Aquatische Ökosysteme. Modellierung und Simulation. - Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, 1983. - 49 S.

5. Mathematical modelling of water quality: Streams, Lakes and Reservoirs / Ed. Orlob G.T. - John Wiley and Sons, Chichester et al., 1983. - 83 p.

6. Хендерсон-Селлерс Б. Инженерная лимнология. - Л.: Гидрометеоиздат, 1987. - 336 с.

7. Majkowski J., Ridgeway J.M., Miller D.R. Multiplicative sensitivity analysis and its role in development of simulation models // Ecological Modelling. - 1981. - Vol. 12. - P. 191 - 208.

8. Остромогильский А.Х., Петрухин В.А., Кокорин А.О. и др. Свинец, кадмий, мышьяк и ртуть в окружающей среде: Моделирование глобального круговорота // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. - Вып. 4. - Л.: Гидрометеоиздат, 1987. - С. 122 - 147.

9. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1986. - 272 с.

10. Лаврик В.И., Андреев А.Д., Билык А.Н. и др. Математическое моделирование абиотических процессов качественного

изменения воды в водохранилищах (Методические рекомендации). – Киев: Наукова думка, 1986. – 27 с.

11. Трофимов В.В., Манихин В.И. Иммитационная модель, описывающая миграцию химических веществ в системе "вода – донные отложения" и пути ее численной реализации // Гидрохимические материалы. – 1984. – Т. 92. – С. 65 – 72.

12. Rubin J. Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and Chemical nature of reactions // Water Resources Research. – 1983. – Vol. 19, N 5. – P. 1231 – 1252.

13. Young T.C., De Pinto J.V., Seger E.S. Transport and fate of heavy metals in Onondaga Lake, New York // Bull. of Envir. Contamin. and Toxicol. – 1982. – Vol. 29, N 5. – P. 554 – 561.

14. Виженский В.А. Балансовая модель циркуляции свинца и кадмия в регионе озера Байкал // Мониторинг окружающей природной среды. – Л.: Гидрометеоиздат, 1986. – С. 27 – 40.

15. Thomann R.V. Physico-chemical and ecological modelling the fate of toxic substances in natural water systems // Ecological Modelling. – 1984. – Vol. 22. – P. 145 – 170.

16. Nriagu J.O., Wong H.K.T., Coker R.D. Particulate and dissolved trace metals in lake Ontario // Water Res. – 1981. – Vol. 15. – P. 91 – 96.

17. Thomann R.V., Di Toro D.M. Physico-chemical model of toxic substances in the Great Lakes // J. Great Lakes Res. – 1983. – Vol. 9, N 4. – P. 474 – 496.

18. Вознесенский Г.Ф., Исправникова В.В., Колосков И.А. и др. Исследование русловой миграции ртути // Метеорология и гидрология. – 1983. – № 1. – С. 71 – 78.

19. Chapman B.M. Numerical simulation of the transport and speciation of nonconservative chemical reactants in rivers // Water Resources Research. – 1982. – Vol. 18, N 1. – P. 155 – 167.

20. Chapman B.M., Jones R.C. Physico-chemical models for heavy metal transport in streams // Biogeochemistry of ancient

and modern environments. - New York: Springer Verlag, 1980. - P. 373 - 382.

21. Westall J.C., Zachary J.L., Morel F.M.M. MINEQL: A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous Systems // Mass. Inst. Techn., Technical note No. 18, 1976. - 90 p.

22. Somlyody L. Water-quality modelling: a comparison of transport-oriented and ecology-oriented approaches // Ecological Modelling. - 1982. - Vol. 17. - P. 183 - 207.

23. Somlyody L., Licsko I., Feher J., Csanyl B. A sayo Kadmiumszennyezettsegenek modellezese // Vizugyi Kozlemenyek. - 1985. - Vol. 67, N 4. - P. 535 - 554.

24. Fontaine T.D. A non-equilibrium approach to modeling metal speciation in acid, aquatic systems: theory and process equations // Ecological Modelling. - 1984. - Vol. 21. - P. 287 - 313.

25. Fontaine T.D. A non-equilibrium approach to modeling toxic metal speciation in acid, aquatic systems // Ecological Modelling. - 1984. - Vol. 22. - P. 85 - 100.

26. Fontaine T.D. Application of risk and uncertainty analysis techniques to a heavy metal speciation model // Ecological Modelling. - 1984. - Vol. 22. - P. 101 - 108.

27. Bisogni J.J., Lawrence A.W. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic enviroments // J. Water Pollut. Control Fed. - 1975. - Vol. 47. - P. 135 - 152.

28.. Curtis E.H., Beauchamp J.J., Blaylock B.G. Application of various mathematical models to data from the uptake of methyl mercury in bluegill sunfish (Lepomis macrochirus) // Ecological Modelling. - 1977. - Vol. 3. - P. 273 - 284.

29. Hakanson L. The quantitative impact of pH, bioproduction and Hg-contamination on the Hg-content of fish (pike) // Environmen. Pollut. - 1980. - Vol. 1 (Ser. B). - P. 285 - 304.

30. Surma-Aho K., Paasivirta Ja., Rekolainen S., Verta M. Organic and inorganic mercury in the food chain of some lakes and reservoirs in Finland // Chemosphere. - 1986. - Vol. 15, N 3. - P. 353 - 372.

31. Бердников С.В., Домбровский Ю.А., Макмак С.М. Математическое моделирование динамики концентраций консервативного загрязняющего вещества, накапливающегося в гидробионтах // Гидрохимические материалы. - 1983. - Т. 86. - С. 73 - 82.

32. Thomann R.V. Equilibrium model of microcontaminants in diverse aquatic food chains // Can. J. Fish. and Aquat. Sci. - 1981. - Vol. 38, N 3. - P. 280 - 296.

33. Jorgensen S.E. Modelling the distribution and effect of heavy metals in an aquatic ecosystem // Ecological Modelling. - 1979. - Vol. 6. - P. 199 - 222.

34. Jorgensen S.E. Parameter estimation in toxic substance models // Ecological Modelling. - 1984. - Vol. 22. - P. 1 - 11.

35. Hino M. Ecohydrodynamics // Advances in hydroscience. - 1981. - Vol. 12. - P. 143 - 193.

36. Fagerström T., Asell B. Methylmercury accumulation in an aquatic food chain. A model and some implications for research planning // Ambio. - 1973. - Vol. 2, N 5. - P. 164 - 171.

37. Fagerström T., Asell B., Jernelöv A. Model for accumulation of mercury in nothern pike, Esox lucius // Oikos. - 1974. - Vol. 25. - P. 14 - 20.

38. Norstrom R.J., McKinnon A.E., De Freitas A.S.W. et al. Pathway definition of pesticide and mercury uptake by fish // Environ. Qual. Saf. - 1975. - Vol. 4. - P. 811 - 816.

39. Norstrom R.J., Mc Kinnon A.E., De Freitas A.S.W. A bioenergetics - based model for pollutant accumulation by fish. Simulation of PCB and methylmercury residue levels in Ottawa river yellow perch (Perca flavescens) // Journal of the Fisheries Research Board of Canada. - 1976. - Vol. 33, N 2. - P. 248 - 267.

40. Walker C.H. Kinetic models for predicting bioaccumulation of pollutants in ecosystems // Environ. Pollut. - 1987. - Vol. 44. (Ser. A), N 4. - P. 227 - 240.

41. Bertalanffy L., von. A quantitative theory of organic growth // Human Biology. - 1938. - Vol. 10. - P. 181 - 213.

42. Jensen A.L. Contaminant uptake by fish and the

potential for transfer to humans modelled over time // Ecological Modelling. - 1986. - Vol. 32. - P. 281 - 290.

43. Rodgers D.W., Watson T.A., Langan J.S., Wheaton T.J. Effects of pH and feeding regime on methylmercury accumulation within aquatic microcosmos // Environ. Pollut. - 1987. - Vol. 45 (Ser. A), N 4. - P. 261 - 274.

44. Aoyama I., Inoue Yosh., Inoue Yor. Simulation analysis of the concentration process of trace meavy metals by aquatic organisms from the viewpoint of nutrition ecology // Water Res. - 1978. - Vol. 12, N 10. - P. 837 - 842.

45. Aoyama I., Inoue Yosh., Inoue Yor. Experimental Study on the concentration process of trace element through a food chain from the viewpoint of nutrition ecology // Water Res. - 1978. - Vol. 12, N 10. - P. 831 - 836.

46. Bergner P.-E.E., 1985. On relations between bioaccumulation and weight of organisms // Ecological Modelling. - 1985. - Vol. 27. - P. 207 - 220.

47. Wallis I.G. Modelling the impact of waste on stable fish population // Water Res. - 1975. - Vol. 9. - P. 1025 - 1036.

48. Бердников С.В., Домбровский Ю.А., Ильичев В.Г., 1986. Математическая модель миграции консервативных загрязняющих веществ в системе "вода - фитопланктон" // Гидрохимические материалы. - 1986. - Т. 94. - С. 130 - 138.

49. De Luna J.T., Hallam T.G. Effects of toxicants on populations: a qualitative approach // Ecological Modelling. - 1987. - Vol. 35. - P. 249 - 273.

50. Ottawa River Project. Distribution and transport of pollutions in flowing water ecosystems. Final report of the Ottawa River Project / National Research Council. - Ottawa, Canada, 1977.

51. Ottawa River Project. Mercury in the Ottawa river // Environmental Research. - 1979. - Vol. 19. - P. 231 - 243.

52. Herrick Ch.J., Goodman E.D., Guthrie C.A. et al. A model of mercury contamination in a woodland stream // Ecological Modelling. - 1982. - Vol. 15. - P. 1 - 28.

53. Boiling R.H., Goodman R.D., Van Sickle J.A. et al. Toward a model of detritus processing in a woodland stream // Ecology. - 1975. - Vol. 56, N 1. - P. 141 - 151.

Список сокращений

Acta hydrochim. et hydrobiol. - Acta hydrochimica et hydrobiologica

Agric. Biol. Chem. - Agricultural and Biological Chemistry

Ann. Rev. Microbiol. - Annual Review of Microbiology

Ann. Sci natur. Zool. et biol. - Annales des Sciences Naturelles. Zoologie et Biologie Naturelles

Appl. Microbiol. - Applied Microbiology

Arch. Environ. Contam. Toxicol. - Archives of Environmental Contamination and Toxicology

Arch. Hydrobiol. - Archiv für Hydrobiologie

Biochem. J. - Biochemical Journal

Bull. Environ. Contamin. Toxicol. - Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology

Bull. Environ. Toxicol. - Bulletin of environmental toxicology

Bull. Geol. Soc. of Amer. - Bulletin Geological Society of America

Can. J. Fish. and Aquat. Sci. - Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences

Comp. Biochem. and Physiol. - Comparative Biochemistry and Physiology

Comp. Physiol. and Ecol. - Comparative Physiology and Ecology

Contrib. in Marine Sci. - Contributions in Marine Science

Croat. Chem. Acta - Croatica chemica acta

Curr. Sci. - Current Science

Ecol. Bull. - Ecological Bulletin

Ecotox. and Environ. Safety - Ecotoxicology and Environmental Safety

Environ. Geology - Environmental Geology

Environ. Health Perspect. - Environmental Health Perspectives

Environ. Pollut. - Environmental Pollution

Environ. Qual. Saf. - Environmental Quality Safety

Environ. Sci. and Technol. - Environmental Science and Technology
Estuar. and Coast. Marine Sci. - Estuarine and Coastal Marine Science
Fish. Bull. - Fish Bulletin
Health Phys. - Health Physics
Indian J. Mar. Sci. - Indian Journal of Marine Science
J. Biochem.- Journal of Biochemistry
J. Biol. Chem. - The Journal of Biological Chemistry
J. Environ. Qual. - Journal of Environmental Quality
J. Environ. Sci. and Health - Journal of Environmental Science and Health
J. Geophys. Res. - Journal of Geophysical Research
J. Great Lakes Res. - Journal of Great Lakes Research
J. Hyg. Chem. - Journal of Hygienic Chemistry
J. Water Pollut. Control Federation - Journal of the Water Pollution Control Federation
Limnol. and Oceanogr. - Limnology and Oceanography
Mar. Biol. - Marine Biology
Mar. Environ. Res. - Marine Environmental Research
Mar. Pollut. Bull. - Marine Pollution Bulletin
Philipp. J. Sci. - Philippine Journal of Science
Sci. et tech. - Sciences et Techniques
Sci. Total Environ. - Science of the Total Environmental
Water, Air and Soil Pollut. - Water, Air and Soil Pollution
Water Res. - Water Research
Water Resour. Bull. - Water Resources Bulletin
Wat. Sci. Tech. - Water Science and Technology

Вест. с.-х. наук - Вестник сельскохозяйственных наук
Докл. АН СССР - Доклады Академии наук СССР
ЖАХ - Журнал аналитической химии
Журн. Русс. ботан. о-ва - Журнал Русского ботанического общества
Изв. АН СССР - Известия Академии наук СССР
Изв. Гос. Гидрол. ин-та - Известия Государственного Гидрологического института

Изв. СО АН СССР - Известия Сибирского отделения Академии наук СССР

Науч. докл. высш. школы - Научные доклады высшей школы

Тр. Биол. ин-та АН СССР - Труды Биологического института Академии наук СССР

Тр. Биол. НИИ Томск. ун-та - Труды Биологического научно-исследовательского института Томского университета

Тр. ИГЕМ - Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Академии наук СССР

Тр. Ин-та эксперим. метеорологии - Труды Института экспериментальной метеорологии

Тр. Томск. ун-та - Труды Томского университета

Уч. зап. Томск. гос. ун-та-Ученые записки Томского государственного университета

Сведения об авторах

Даниленко Андрей Анатольевич, ведущий инженер Центра наблюдений за загрязнением природной среды (ЦНЗПС) Зап.Сибгидромета, Новосибирск.

Двуреченская Серафима Яковлевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института водных и экологических проблем (ИВЭП) СО АН СССР, Новосибирск.

Коломейчук Вера Сергеевна, инженер ЦНЗПС ЗапСибгидромета, Новосибирск.

Кочарян Андрей Гургенович, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института водных проблем (ИВП) АН СССР, Москва.

Лавринович Ольга Васильевна, инженер-гидролог Гидрометцентра ЗапСибгидромета, Новосибирск.

Ломоносов Игорь Сергеевич, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П.Виноградова СО АН СССР, Иркутск.

Мальгин Михаил Александрович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Института почвоведения и агрохимии СО АН СССР, Новосибирск.

Морковкина Ирина Константиновна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник ИВП АН СССР, Москва.

Росляков Николай Александрович, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией Института геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск.

Сафонова Татьяна Андреевна, кандидат биологических наук, и.о. заведующего лабораторией Центрального Сибирского ботанического сада СО АН СССР, Новосибирск.

Сафронова Ксения Ивановна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИВП АН СССР, Москва.

Селегей Валентин Васильевич, начальник ЦНЗПС ЗапСибгидромета, Новосибирск.

Смирнов Валентин Александрович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник ИВЭП СО АН СССР, Новосибирск.

Сухенко Сергей Александрович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИВЭП СО АН СССР, Новосибирск.

Шепотько Александр Октябревич, старший инженер Института геохимии им. А.П.Виноградова СО АН СССР, Иркутск.

Юферева Евгения Юрьевна, инженер ИВЭП СО АН СССР, Барнаул.

СОДЕРЖАНИЕ

ПОВЕДЕНИЕ РТУТИ И ДРУГИХ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭКОСИСТЕМАХ

Аналитический обзор

Часть 3. Закономерности миграции и региональные особенности

Подписано в печать 30.05.89. МН I5273.

Формат 60х84/I6. Бумага писчая Ротапринт.
Усл. печ. л. II,9. Уч.-изд. л. II,6. Тираж 500 экз.

Заказ № III0 Цена 3р.90 коп

Отпечатано в типографии ГПНТБ СО АН СССР.

Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.